

Marcos Herrerias de Oliveira

# **Estudo Multiconfiguracional dos Estados de Baixa Energia do Mononitreto de Cobalto**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Área de concentração: Físico-Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Delphino Da Motta Neto  
Co-Orientador: Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho

Curitiba  
Dezembro de 2005

À minha mãe Selma Herrerias de Oliveira  
e ao meu pai Ciniro de Oliveira com todo o  
carinho, respeito e a mais profunda  
admiração às duas pessoas responsáveis  
pela realização deste feito.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Selma Herrerias de Oliveira e ao meu pai Ciniro de Oliveira, por todo o suporte emocional e financeiro sem os quais este trabalho nunca poderia ser realizado. Para vocês, nenhuma palavra nem agradecimento são suficientes.

À minha amada esposa Keiti “Nega” Takeuti dos Santos, companheira sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis, amiga e principal incentivadora, sem a qual a realização deste não seria possível.

À minha pequena Victoria e meu pequeno Gabriel que sempre foram os principais motivos desta incansável luta de alcançar o próximo estágio.

À minha querida avó Dorothy, por toda a educação, conceitos, apoio, sempre com uma palavra boa e uma bênção quando em momentos adversos.

Aos meus amigos de todas as horas Andrey e Andréia por sempre estarem comigo e minha família, nos incentivando e ajudando em inúmeros momentos.

Aos meus heróis salvadores Denis, Geraldo com os mais profundos e sinceros agradecimentos a quem nunca se cansa de repetir milhares de vezes a mesma coisa.

Ao Departamento de Química da UFPR em geral, em especial ao Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho e ao Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá por todo conhecimento e sabedoria compartilhada.

Em particular, ao homem que tornou isto possível. Meu querido estimado orientador, um momento amigo um instante Professor, irmão mais velho, psicólogo - ser humano. Muito obrigado por me acolher no seio de sua família, por me ensinar, me compreender e me ajudar. Minha eterna gratidão àquele quem sem o qual não haveria razão de ser. Ao meu exemplo Joaquim Delphino Da Motta Neto.

## ABSTRACT

### Multiconfigurational Study of Low Energy States to Cobalnitride

Marcos Herrerias de Oliveira

*Department of Chemistry, University of Paraná (UFPR), P.O. Box 19081, Curitiba, PR 81531-990, Brazil*

**Key Words:** cobalnitride, multiconfigurational, spectroscopic constants

**Summary:** The ground state of CoN is still unknown. There are only a few suggestions in the literature, all based on spectroscopic (infrared) evidence. We now report results of CAS-SCF calculations on some low lying states of CoN. We have employed the GAMESS code in all calculations. We have used Wachter's basis for cobalt, and Dunning & Woon's cc-TZV basis for nitrogen. Therefore, our basis set summed up to 95 basis functions. Only 83 MOs were obtained since we have restricted the variational space to spherical harmonics. The reference wavefunction was obtained at the CAS-SCF level, with the CAS including the Co 3s, 3p, 4s and 3d orbitals, plus the N 2s and 2p orbitals. Therefore the calculation can be labeled as CAS-SCF(22,15). In the final MC wavefunction for the  $\Sigma^+$  state, the main component is from configuration [core]  $(7\sigma)^2 (8\sigma)^2 (1\delta)^4 (9\sigma)^2 (3\pi)^4$ . Our results for the  $\Sigma^+$  state ( $R_e = 1.587 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 818 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu = 2.71 \text{ D}$ ) compare well to recent MRSDCI results published by Yamaki, Sekiya and Tanaka as well as laser experiment and DFT calculations by Andrews and Citra.

## RESUMO

### Estudo Multiconfiguracional dos Estados Baixa Energia do Mononitreto de Cobalto

Marcos Herrerias de Oliveira

*Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), P.O. Box 19081, Curitiba, PR 81531-990, Brasil*

Palavras-Chave: mononitreto de cobalto, multiconfiguracional, constantes espectroscópicas

Resumo: O estado fundamental do mononitreto de cobalto ainda é desconhecido. Existem apenas algumas poucas sugestões na literatura, todas baseadas em evidências de infravermelho. Nós agora apresentaremos os resultados de cálculos CASSCF em alguns estados de baixa energia. Nós utilizamos o programa GAMESS em todos os cálculos. Utilizando a base de Wachter para o cobalto e a base de Dunning & Woon's cc-TZV para o nitrogênio. Portanto, nossa base resulta em 95 orbitais. Apenas 83 Mos são obtidos, uma vez que o espaço variacional foi restrito aos harmônicos esféricos. A função de onda de referência foi obtida em nível CASSCF com o espaço ativo incluindo os orbitais 3s, 3p, 4s e 3d do cobalto, além dos orbitais 2s e 2p do nitrogênio. Portanto o cálculo pode ser chamado de CASSCF(22,14). Na função de onda resultante para o estado  $^1\Sigma^+$ , o maior componente desta configuração é [caroço]  $(7\sigma)^2 (8\sigma)^2 (1\delta)^4 (9\sigma)^2 (3\pi)^4$ . Nossos resultados para o estado  $^1\Sigma^+$  ( $R_e = 1.587 \text{ \AA}$ ,  $\omega_e = 818 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu = 2.71 \text{ D}$ ) são bem aproximados em relação às recentes publicações de Yamaki, Sekiya e Tanaka em nível MRSDCI e de Andrews e Citra em DFT e Infravermelho.

## Sumário

RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
Capítulo I.....	1
1. Introdução.....	1
Capítulo II.....	4
2. Métodos de Mecânica Quântica.....	4
2.1. A equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos.....	4
2.2. A aproximação de Born-Oppenheimer.....	5
2.3. Procurando uma solução aproximada: o produto de Hartree.....	7
2.4. O método de Hartree-Fock.....	8
2.5. Método SCF e as equações de Roothaan.....	10
2.6. Formalismo de spin-orbitais restritos e não-restritos.....	11
2.7. O problema da correlação eletrônica.....	11
2.8. Interação de configurações (CI).....	12
2.9. Funções de onda multiconfiguracionais (MCSCF).....	12
2.10. Espaço ativo autoconsistente completamente otimizado (CASSCF)...	13
2.11. Interação de configurações em segunda ordem (SOC).....	13
2.12. Conjunto de base.....	13
2.13. Programa GAMESS.....	14
2.14. Constantes espectroscópicas.....	14
2.15. Recursos computacionais.....	14
CAPÍTULO III.....	15
3. Dimensionamento dos <i>jobs</i> .....	15
3.1. Obtenção do chute inicial.....	15
Tabela 1 - Lista de orbitais.....	15
Tabela 2 - Lista de orbitais.....	15
Tabela 3 - Lista de orbitais.....	16
Figura 1. Diagrama de orbitais moleculares para CoN.....	16
3.2. Escolha dos orbitais de caroço.....	17
Tabela 4. Dependência do CASSCF em relação a diferentes escolhas de orbitais de caroço para o estado $^1\Sigma^+$ a uma distância de 3,00 u.a.....	18

<b>3.3. Estudo das dimensões do espaço ativo.....</b>	<b>18</b>
Tabela 5. Dimensões dos cálculos CASSCF com um caroço de 6 orbitais..	19
<b>Capítulo IV.....</b>	<b>20</b>
<b>4. Resultados CASSCF.....</b>	<b>20</b>
<b>4.1. Curvas de potencial - CASSCF(22,14).....</b>	<b>20</b>
Tabela 6. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	20
Tabela 7. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado $^3\Pi$ .....	21
Tabela 8. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado $^5\Delta$ .....	21
Tabela 9. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado $^3\Sigma^-$ .....	22
Figura 2.Gráfico CASSCF(22,14) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	22
Tabela 10. Diferença de energia entre os estados - CASSCF(22,14).....	23
Tabela 11. Distância de equilíbrio dos estados - CASSCF(22,14).....	23
<b>4.1.1. Funções de onda - CASSCF(22,14).....</b>	<b>23</b>
<b>4.2. Curvas de potencial - CASSCF(22,15).....</b>	<b>25</b>
Tabela 12. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	25
Tabela 13. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado $^3\Pi$ .....	26
Tabela 14. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado $^5\Delta$ .....	26
Tabela 15. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado $^3\Sigma^-$ .....	27
Figura 3. Gráfico CASSCF(22,15) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	27
Tabela 16. Diferença de energia entre os estados - CASSCF(22,15).....	28
Tabela 17. Distância de equilíbrio dos estados - CASSCF(22,15).....	28
<b>4.2.1. Funções de onda - CASSCF(22,15).....</b>	<b>28</b>
<b>4.3. Curvas de potencial - CASSCF(22,16).....</b>	<b>30</b>
Tabela 18. Resultados do cálculo CASSCF(22,16) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	30
Tabela 19. Resultados do cálculo CASSCF(22,16) para o estado $^5\Delta$ .....	31
Figura 4.Gráfico CASSCF(22,16) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	31
Tabela 20. Diferença de energia entre os estados - CASSCF(22,16).....	32
Tabela 21. Distância de equilíbrio dos estados - CASSCF(22,16).....	32
<b>4.3.1 Funções de onda - CASSCF(22,16).....</b>	<b>32</b>
<b>Capítulo V.....</b>	<b>34</b>
<b>5. Resultados MRSDCI.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1. Escolha dos orbitais externos.....</b>	<b>34</b>

Tabela 22. Comparação entre os diferentes níveis de CASSCF e orbitais externos incluídos na etapa MRSDCI e MRSDCI+Q.....	34
<b>5.2. Curvas de potencial - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>35</b>
Tabela 23. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	35
Tabela 24. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^3\Pi$ .....	36
Tabela 25. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^5\Delta$ .....	36
Tabela 26. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^3\Sigma^-$ .....	37
Figura 5. Gráfico MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	37
Tabela 27. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....	38
Tabela 28. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....	38
<b>5.2.1. Funções de onda - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>38</b>
<b>5.3. Curvas de potencial - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).....</b>	<b>39</b>
Tabela 29. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	40
Tabela 30. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^3\Pi$ .....	40
Tabela 31. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^5\Delta$ .....	41
Tabela 32. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^3\Sigma^-$ .....	41
Figura 6. Gráfico MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	42
Tabela 33. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).....	42
Tabela 34. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).....	43
<b>5.3.1. Funções de onda - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).....</b>	<b>43</b>
<b>5.4. Curvas de potencial - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>44</b>
Tabela 35. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	44



Tabela 36. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^3\Pi$ .....	45
Tabela 37. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^5\Delta$ .....	45
Figura 7. Gráfico MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ e $^5\Delta$ .....	46
Tabela 38. Diferença de energia entre os estados.....	46
Tabela 39. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....	47
<b>5.4.1. Funções de onda - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>47</b>
<b>5.5. Curvas de potencial - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>48</b>
Tabela 40. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	48
Tabela 41. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^3\Pi$ .....	48
Tabela 42. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^5\Delta$ .....	49
Tabela 43. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^3\Sigma^-$ .....	49
Figura 8. Gráfico MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	50
Tabela 44. Diferença de energia entre os estados.....	50
Tabela 45. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).....	51
<b>5.5.1. Funções de onda - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>51</b>
<b>5.6. Curvas de potencial - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15).....</b>	<b>52</b>
Tabela 46. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	52
Tabela 47. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^3\Pi$ .....	52
Tabela 48. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^5\Delta$ .....	53
Tabela 49. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado $^3\Sigma^-$ .....	53
Figura 9. Gráfico MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ , $^5\Delta$ e $^3\Sigma^-$ .....	54
Tabela 50. Diferença de energia entre os estados.....	54

Tabela 51. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15).....	55
<b>5.6.1. Funções de onda - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15).....</b>	<b>55</b>
<b>5.7. Curvas de potencial - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).....</b>	<b>56</b>
Tabela 52. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^1\Sigma^+$ .....	56
Tabela 53. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^3\Pi$ .....	56
Tabela 54. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado $^5\Delta$ .....	57
Figura 10. Gráfico MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para os estados $^1\Sigma^+$ , $^3\Pi$ e $^5\Delta$ .....	57
Tabela 55. Diferença de energia entre os estados.....	58
Tabela 56. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).....	58
<b>5.7.1. Funções de onda - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) .....</b>	<b>58</b>
<b>Capítulo VI.....</b>	<b>60</b>
<b>6. Orbitais.....</b>	<b>60</b>
<b>6.1. Orbitais ligantes e não-ligantes.....</b>	<b>60</b>
Tabela 57. Análise populacional para os quatro estados investigados segundo Mulliken e Lowdin.....	66
<b>Capítulo VII.....</b>	<b>68</b>
<b>7. Constantes espectroscópicas.....</b>	<b>68</b>
Tabela 58. Comparação entre as constantes espectroscópicas do estado $^1\Sigma^+$ obtidas e de referência para o CoN.....	69
Tabela 59. Comparação entre as constantes espectroscópicas do estado $^3\Pi$ obtidas e de referência para o CoN.....	70
Tabela 60. Comparação entre as constantes espectroscópicas do estado $^5\Delta$ obtidas e de referência para o CoN.....	71
<b>Capítulo VIII.....</b>	<b>73</b>
<b>8. Conclusões.....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo IX.....</b>	<b>75</b>
<b>9. Apêndices.....</b>	<b>75</b>
<b>9.1. Programa GAMESS.....</b>	<b>75</b>
9.1.1. Grupo \$CONTRL.....	76
9.1.2. Grupo \$SYSTEM.....	79
9.1.3. Grupo \$DATA.....	80

9.1.4. Grupo \$GUESS.....	80
9.1.5. Grupo \$VEC.....	81
9.1.6. Grupo \$DET.....	81
9.1.7. Grupo \$CIDET.....	83
9.1.8. Grupo \$MCQDPT.....	86
Arquivo de entrada, para o CASSCF (22,14) - Singleto - Sigma ( $^1\Sigma^+$ ).....	89
Arquivo de entrada para o CASSCF (22,14) - Tripleto - Pi ( $^3\Pi$ ).....	90
Arquivo de entrada para o CASSCF (22,14) - Quinteto - Delta ( $^5\Delta$ ).....	91
Arquivo de entrada para o CASSCF (22,14) - Tripleto - Sigma ( $^3\Sigma^-$ ).....	92
Base utilizada para o cálculos.....	93
Capítulo X.....	95
10. Referências Bibliográficas.....	95

## Capítulo I

### 1. Introdução

A modelagem molecular tem evoluído na mesma proporção em que ocorrem as inovações na área da informática. Isto se dá pela construção de *softwares* que são capazes de simular os sistemas atômicos e moleculares. Estas simulações visam descrever sistemas difíceis de detectar e/ou medir. Usualmente adota-se a aproximação de Born & Oppenheimer, a qual permite a resolução da equação de Schrödinger para diferentes átomos e moléculas. Um dos maiores desafios envolve a descrição de moléculas diatômicas que apresentam metais de transição, principalmente os metais do quarto período da classificação periódica [1,2]. Estas moléculas apresentam grande importância tanto em Astrofísica (devido a seu papel na classificação de galáxias) quanto na Química de materiais (pela óbvia motivação econômica e a modelagem das propriedades catalíticas de materiais) e ainda na Química de organometálicos. Atualmente a ausência de dados, tanto teóricos quanto experimentais, torna importante a investigação destas espécies. No que diz respeito à pesquisa desenvolvida pelos químicos teóricos, o maior desafio é compreender as propriedades da ligação química em conexão com a estrutura eletrônica. Os dados teóricos e experimentais de maior interesse são a identificação do estado fundamental e as estimativas das constantes espectroscópicas e do momento de dipolo.



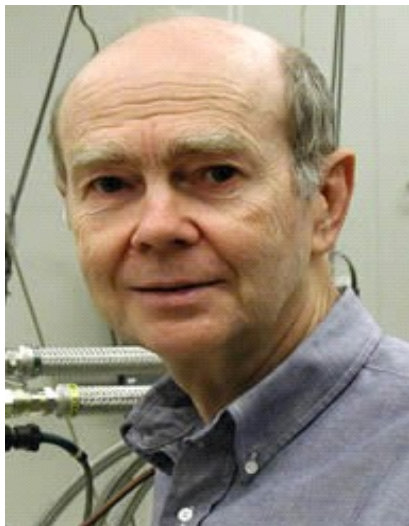
*Anthony J. Merer*

No campo da Astrofísica em particular, a espectroscopia de moléculas diatômicas contendo metais de transição e um elemento de grupo principal é de fundamental importância na classificação de galáxias e estrelas, por sua conexão com a composição do sistema de interesse. Os principais trabalhos nesta área têm sido desenvolvidos por Anthony J. Merer e seus colaboradores. Uma descrição bastante completa da espectroscopia de óxidos pode ser encontrada na importante revisão de 1989 [1].

Um estudo teórico de moléculas diatômicas contendo metais de transição encontra diversas dificuldades, a exemplo do que ocorre com outras espécies que apresentam outros metais do quarto período da classificação periódica. Estas moléculas apresentam fortes efeitos de correlação entre os elétrons da sua terceira e quarta camadas. Tendo em vista que os orbitais mais externos de valência encontram-se muito próximos em termos de energia, esta função de onda deve incluir mais de um determinante de Slater para propiciar uma descrição razoável do sistema. Portanto, a descrição exige a obtenção de funções de onda multiconfiguracionais. Usualmente a descrição mais usada para este tipo de sistema é o método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF) em uma de suas várias formas. A variante que obtém funções de onda otimizando o espaço ativo completo (CASSCF) tem sido a escolha usual na descrição das moléculas diatômicas que contêm elementos de transição do quarto período da classificação periódica [2].

Devido às dificuldades acima mencionadas, várias moléculas diatômicas constituídas por um metal de transição apresentam uma ausência de dados, tanto teóricos quanto experimentais. Uma destas moléculas é o mononitreto de cobalto

(CoN). Conseqüentemente, ainda não há estudos conclusivos a respeito da identidade do estado fundamental. As pesquisas realizadas anteriormente ao presente projeto são apresentadas a seguir.



*Lester S. Andrews*

Recentemente, foi obtida a primeira evidência de detecção do mononitreto de cobalto. Andrews e Citra [3] codepositaram átomos de cobalto e níquel (obtidos com laser) em nitrogênio puro, e caracterizaram o material resultante com o espectro de infravermelho e cálculos de teoria de funcional densidade (DFT). O estudo sugeriu que o estado fundamental é o  $^5\Delta$ , baseado na concordância de uma banda que foi observada em  $826\text{ cm}^{-1}$  com a frequência calculada de  $859\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, as diferenças de energia com relação aos estados  $^3\Pi$  e  $^1\Sigma^+$  ( $5\text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $6\text{ kcal.mol}^{-1}$  respectivamente) são tão pequenas que mais cálculos são necessários para se tirar conclusões definitivas.

O estado fundamental  $^4F_{9/2}$  do átomo de cobalto (correspondendo à configuração  $4s^2 3d^7$ ) pode formar uma tripla ligação com o átomo de nitrogênio (cujo estado fundamental é  $^4S_{3/2}$ ), o que daria origem a um  $^1\Sigma^+$ . Entretanto, de acordo com Harrison [2] o estado  $^4P$  do cobalto é o predominante na função de onda molecular. O estado excitado  $^4F$  (apresentando uma configuração  $4s^1 3d^8$ ) pode formar uma dupla ligação dando origem ao estado  $^3\Sigma^-$  ou um estado iônico  $^1\Sigma^+$ , para o metal. Como a diferença entre os estados  $^4P$  (excitado) e  $^4F$  (fundamental) é de apenas  $1,6\text{ eV}$ , a energia de dissociação de qualquer estado ligado necessariamente tem de ser maior que este valor.



*James F. Harrison*



*Kiyoshi Tanaka*

Em 2003, Tanaka e seus colaboradores [4] usaram cálculos multiconfiguracionais CASSCF(12,9) e uma base de orbitais de Slater (STOs) sugerida por Clementi e Roetti para a molécula de mononitreto de cobalto (CoN). A curva MRSDCI incluindo a correção de Davidson e aproximação dos pares eletrônicos acoplados sugere que o estado fundamental é o  $^1\Sigma^+$ . As constantes espectroscópicas calculadas foram então comparadas com resultados não-publicados de Aiuchi e Shibuya [5].

A molécula de carbeto de níquel (NiC) é isoeletrônica da molécula estudada neste projeto. Portanto, espera-se que sua estrutura eletrônica seja semelhante. Em 2001 Borin [6] publicou seus resultados para um estudo que incluiu cálculos multiconfiguracionais CASSCF(14,10) em NiC usando a base Gaussiana derivada de Wachters (aumentada segundo a proposta de Bauschlicher) para níquel, mais a base polarizada de Dunning e Woon para carbono. Seu estudo concentrou-se na transição entre os estados eletrônicos  $^1\Sigma^+$  e  $^1\Pi$ , e para determinar estes estados utilizou métodos de contração interna para o método MRCI e correções relativísticas. O estudo sugere que o estado fundamental do NiC é o  $^1\Sigma^+$ .



*Antonio C. Borin*

Como mencionado anteriormente, o estado fundamental para o mononitreto de cobalto sugerido pelas referências citadas é ainda uma questão aberta. Tendo em vista que os estudos referidos não são conclusivos, e que o trabalho (aparentemente) mais completo [4] não apresenta uma lista extensa de constantes espectroscópicas, decidiu-se então estudar este sistema usando funções de onda altamente correlacionadas.

Neste estudo serão investigados os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$  conforme sugeridos pelas referências [2-6], pois estes são os principais candidatos a apresentarem a menor energia.

O capítulo seguinte apresenta uma revisão dos métodos da Mecânica Quântica, abordando seu importante contexto e sua gradual evolução.

## Capítulo II

### 2. Métodos de Mecânica Quântica

Uma das técnicas mais utilizadas para a descrição de sistemas microscópicos consiste na utilização de modelos matemáticos que simulam átomos e moléculas. Modelos teóricos baseados em Mecânica Quântica têm sido muito bem-sucedidos na reprodução dos sistemas reais. Conseqüentemente, tornaram-se uma rotina em laboratórios as previsões feitas pela Química Teórica.

As simulações de sistemas usualmente envolvem uma representação dos estados num espaço de Hilbert [7], na forma de soluções da equação de Schrödinger não relativística. Esta equação pode ser facilmente construída para sistemas de muitos corpos. Entretanto, sua resolução é impossível sem algumas aproximações. Esta equação apresenta solução exata apenas para uns poucos sistemas idealizados (partícula livre, oscilador harmônico, rotor rígido e átomo de hidrogênio). Diversas aproximações adotadas ao longo dos anos foram tornando possível a simulação de sistemas de muitos corpos.

#### 2.1. A equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos



Erwin Schrödinger

De forma geral a equação de Schrödinger [8] não relativística e independente do tempo para sistemas de muitos corpos pode ser escrita como:

$$\tilde{H} |\Psi\rangle = E \cdot |\Psi\rangle$$

onde o operador Hamiltoniano ( $\tilde{H}$ ) é dado por:

$$\tilde{H} = \tilde{T}_e + \tilde{T}_n + \tilde{V}_{en} + \tilde{V}_{ee} + \tilde{V}_{nn}$$

Uma vez que o Hamiltoniano é assim escrito, pode-se definir cada termo como:

$\tilde{T}_n$  = Energia cinética do(s) núcleo(s);

$\tilde{T}_e$  = Energia cinética do(s) elétron(s);

$\tilde{V}_{ee}$  = Energia potencial de interação elétron-elétron;

$\tilde{V}_{en}$  = Energia potencial de interação elétron-núcleo;

$\tilde{V}_{nn}$  = Energia potencial de interação núcleo-núcleo.

A função de onda  $\Psi(r, R)$  depende das posições e coordenadas de *spin* de todos os  $M$  núcleos e  $N$  elétrons do sistema. Uma vez que não são considerados efeitos de acoplamento *spin-orbita* e as interações *spin-spin*, torna-se possível escrever os potenciais acima explicitamente, como segue [9]:

$$\tilde{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

$$\tilde{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2$$

$$\tilde{V}_{ee} = +\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$\tilde{V}_{en} = -\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}}$$

$$\tilde{V}_{nn} = +\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

Assumindo, portanto a seguinte forma:

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - e^2 \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + e^2 \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + e^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

## 2.2. A aproximação de Born-Oppenheimer



*Julius R. Oppenheimer*

Como proposta inicialmente, a equação de Schrödinger é insolúvel para sistemas de muitos corpos. Entretanto, uma simplificação importante foi introduzida por Max Born e Robert Oppenheimer [10]. Esta aproximação baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, e assim os elétrons se movem com uma velocidade muito maior em relação ao núcleo. Portanto, as partículas podem ser supostamente submetidas a um campo médio formado pelos núcleos fixos. Conseqüentemente, pode-se considerar o termo da energia potencial de repulsão dos núcleos como sendo constante. Além disso, também se pode desprezar o termo da energia cinética dos núcleos. Assim o Hamiltoniano resultante tem os movimentos dos elétrons e dos núcleos desacoplados, resultando na

seguinte forma aproximada:

$$\tilde{H}_{ele.} = \tilde{T}_e + \tilde{V}_{en} + \tilde{V}_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - e^2 \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + e^2 \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$



A vantagem de adotar a aproximação de Born & Oppenheimer não é apenas considerar que  $\tilde{T}_n \approx 0$  e  $\tilde{V}_{nn} = \text{cte}$  para simplificar a equação de Schrödinger. O ponto é que, separando-se os movimentos, a função de onda total  $\Psi(r, R)$  pode ser escrita como o seguinte produto:

$$\Psi(r, R) = \psi_R(r) \cdot \chi(R),$$



Max Born

onde:

$\psi_R(r)$  = Função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo;

$\chi(R)$  = Função de onda dependente das posições nucleares.

Uma vez que a função  $\psi_R(r)$  satisfaz a equação da seguinte forma [9]:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \tilde{V}_{ee} + \tilde{V}_{en} + \tilde{V}_{nn} \right\} \psi_R(r) = U(R) \psi_R(r)$$

Assim, para cada distribuição nuclear,  $U(R)$  é parte de um conjunto de autovalores para diferentes estados eletrônicos.  $\psi_R(r)$  e  $U$  devem ser funções contínuas de  $R$ . Relacionando-se esta equação e a anterior com a equação de Schrödinger, têm-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} \nabla_n^2 + U(R) \right\} \chi(R) = E \Psi(r, R)$$

E que pode ser escrita como:

$$\psi_R(r) \left\{ -\frac{1}{2} \sum_n \frac{1}{M_n} \nabla_n^2 + U(R) - E \right\} \chi(R) = \sum_n \frac{1}{2M_n} \{ \chi(R) \nabla_n^2 \psi_R(r) + 2 \nabla_n \chi(R) \cdot \nabla_n \psi_R(r) \}$$

onde o lado direito da equação é equivalente a zero se  $\psi_R(r)$  for dependente dos parâmetros de  $R$ . Esta “simplificação” leva ao desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, e a equação de Schrödinger pode então ser escrita na forma

$$\left\{ -\sum_n \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + U(R) \right\} \chi(R) = E \chi(R)$$

e a descrição dos movimentos nuclear e eletrônico pode ser feita separadamente.

### 2.3. Procurando uma solução aproximada: o produto de Hartree



Douglas R. Hartree

Até então o Hamiltoniano (H) foi simplificado e escrito em função da distribuição fixa dos núcleos, entretanto com a presença do termo  $V_{e-e}$  a equação permanece sem uma solução exata. A partir de 1927 Douglas R. Hartree propôs uma simplificação para este termo, onde a função de onda eletrônica poderia ser escrita como um produto de funções monoelétrônicas ortogonais, assim cada elétron interage com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros elétrons do sistema.

Esta proposta permite escrever a função de onda para um sistema de muitos corpos como segue [11-12]:

$$\psi_R(r) = \prod_i \phi_i(r_i),$$

onde os termos  $\phi_i(r_i)$ 's representam as funções de onda monoelétrônicas e independentes, que dependem das coordenadas espaciais e de *spin* dos  $n$  elétrons do sistema. Se houver um conjunto de funções de onda normalizadas, o Hamiltoniano (H) pode ser relacionado com a energia de estado  $\phi_i$  da seguinte forma:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|r_i - R_n|} + \sum_{j(\neq i)} \int |\phi_j(r_j)|^2 \frac{dr_j}{|r_i - r_j|} \right\} \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i).$$

Este procedimento fornece um conjunto de  $n$  equações íntegro-diferenciais, que podem ser resolvidas autoconsistentemente para o conjunto de  $n$  estados  $\phi_i$ . Com este conjunto de funções de onda monoelétrônicas, calcula-se um novo potencial a partir da nova distribuição total de cargas. Com o novo potencial obtém-se um novo conjunto de funções monoelétrônicas. Este processo é repetido até que as funções de onda monoelétrônicas permaneçam inalteradas entre duas interações consecutivas.

Pelo princípio variacional de Rayleigh-Ritz [13], a energia da função de onda de Hartree

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

pode ser minimizada, e a energia mais baixa é obtida quando:

$$\frac{\delta E}{\delta \psi} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\delta^2 E}{\delta^2 \psi} > 0$$

## 2.4. O método de Hartree-Fock



Wolfgang Pauli

Os produtos de Hartree não são anti-simétricos com relação à permutação dos elétrons. Assim, a função de onda de Hartree não satisfaz um importante princípio físico, o princípio da exclusão de Pauli [14]. Isto foi constatado de forma independente por Fock e também por Slater [15-17], que então propuseram um método para incluir este princípio. Este método consiste em escrever a função de onda eletrônica total como um conjunto de funções monoelétrônicas que são explicitamente anti-simétricas em relação à permutação dos elétrons.



Vladimir A. Fock

Para um conjunto de  $n$  elétrons, a função de onda é escrita na forma de um determinante de Slater normalizado:

$$\psi(r_1 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \dots \phi_z(r_n)],$$

onde:

$\phi_a(r_i)$  =  $a$ -ésimo spin-orbital monoelétrônico e ortonormal nas coordenadas espaciais e de spin  $r_i$  do  $i$ -ésimo elétron.

Este determinante garante (por construção!) que a função de onda total seja anti-simétrica em relação às permutações dos elétrons. As funções de onda monoelétrônicas são construídas para serem ortogonais em relação às coordenadas espaciais ( $i, j$ ) e de spin ( $\alpha, \beta$ ), então:

$$\langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$$

Com a aplicação do princípio variacional à função de onda  $\psi$  é possível derivar um Hamiltoniano apropriado para a aproximação Hartree-Fock, inicialmente como segue:

$$E = \left\langle \psi \left| \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq j)} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \psi \right\rangle$$

onde o Hamiltoniano monoelétrônico de caroço pode ser definido explicitamente por:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|r_i - r_j|}$$

E recorrendo ao fato de que os elétrons são indistinguíveis a energia pode ser descrita como:

$$\left\langle \psi \left| \sum_i^n h_i \right| \psi \right\rangle + \frac{1}{2} n(n+1) \left\langle \psi \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \psi \right\rangle.$$

Pela expansão do segundo termo da equação anterior como sendo um conjunto de spin-orbitais a partir do determinante Hartree-Fock, têm-se então:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \{ \phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2) \} \right\rangle.$$

Que também pode ser escrita como segue:

$$\sum \langle \phi_i(1) | h_i | \phi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} \left\{ \left\langle \phi_i(1)^* \phi_i(1) \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \phi_j(2)^* \phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1)^* \phi_j(1) \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \phi_j(2)^* \phi_i(2) \right\rangle \right\}.$$

Uma vez que a energia for minimizada, respeitadas as condições de ortonormalidade das funções de onda monoelétrônicas e com a introdução dos multiplicadores sugeridos por Lagrange, [18-19], pode-se obter a seguinte expressão:

$$\delta E - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \{ \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle \} = 0.$$



Joseph L. Lagrange

Esta condição é então satisfeita quando:

$$\left\{ h_i + \sum_j [J_j(1) - K_j(1)] \right\} \phi_i(1) = \sum_j \lambda_{ji} \phi_j(1),$$

onde:

$J_\mu$  = operador de Coulomb;

$K_\mu$  = operador de troca.

Que podem ser escritos explicitamente como segue:

$$J_u(1) \phi_a(1) = \left\langle \phi_u(2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_u(2) \right\rangle \phi_a(1),$$

$$K_u(1) \phi_a(1) = \left\langle \phi_u(2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_a(2) \right\rangle \phi_u(1).$$

A introdução do operador de Fock pode ser definida como segue:

$$\mathfrak{F}_1 = h_1 + \sum_u [J_u(1) - K_u(1)],$$

então:

$$\mathfrak{J}_1 \phi_i(1) = \sum_j \lambda_{ji} \phi_j(1).$$

Se esta equação for transformada, com a introdução de um novo conjunto de orbitais canônicos  $\phi_i(n)$ , de tal modo que a forma do operador  $\mathfrak{J}_1$  permaneça inalterada e  $\lambda_{ji}$  se transforme em uma matriz diagonal, então resulta na forma familiar da equação de Hartree-Fock, que segue:

$$\mathfrak{J}_1 \phi_i'(1) = \varepsilon_i' \phi_i'(1).$$

Que em sua forma mais usual pode ser explicitamente escrito como segue:

$$\mathfrak{J}_1 \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1).$$

O conjunto dos  $n$  spin-orbitais é avaliado autoconsistentemente, da mesma maneira realizada para a função de onda de Hartree. A solução para um spin-orbital qualquer depende dos outros  $(n - 1)$  spin-orbitais ocupados do sistema. O termo de troca resultante da anti-simetrização resulta em um “*buraco de troca*” de carga unitária ao redor de cada elétron do sistema, onde todos os outros elétrons de spins paralelos são repelidos.

## 2.5. Método SCF e as equações de Roothaan



Usualmente os orbitais moleculares podem ser obtidos a partir de uma combinação linear das funções de base atômicas, prática que ficou conhecida como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) [20].

Roothaan e Hall [21] reformularam as equações de Hartree e Fock com o intuito de obter soluções numéricas. O método consiste em introduzir um conjunto de funções de base normalizadas na equação Hartree-Fock, para expandir a parte espacial dos spin-orbitais. O problema então fica resumido a uma mera diagonalização matricial. A forma espacial dos orbitais pode ser representada por uma combinação linear de  $K$  funções de base monoelétrônicas, como segue:

$$\phi_i = \sum_j^K c_{ji} \theta_j,$$

onde  $\theta_j$  é uma das  $K$  funções de base, com coeficiente de expansão  $c_{ji}$ .

Como a função de onda pode ser representada por uma combinação linearmente independente de  $K$  funções de base que constituem a função de onda total, a equação de Fock pode ser escrita como:

$$\mathfrak{S}_1 \sum_j^M c_{ji} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_j^M c_{ji} \theta_j(1)$$

Multiplicando à esquerda por  $\langle \theta_i(1) |$ , segue:

$$\sum_j^M c_{ji} \langle \theta_i(1) | \mathfrak{S}_1 | \theta_j(1) \rangle = \varepsilon_a \sum_j^M c_{ji} \langle \theta_i(1) | \theta_j(1) \rangle.$$

uma vez que a matriz (S) e a matriz Fock (F) da forma:

$$S_{ji} = \langle \theta_i(1) | \theta_j(1) \rangle,$$

$$F_{ji} = \langle \theta_i(1) | \mathfrak{S}_1 | \theta_j(1) \rangle$$

forem introduzidas, resulta em uma equação matricial que assume a seguinte forma:

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \varepsilon \mathbf{A} \mathbf{C}$$

onde:

$\mathbf{C}$  = matriz  $K \times K$  dos coeficientes;

$\varepsilon$  = matriz diagonal dos autovalores da matriz de Fock  $\mathbf{F}$  (as energias dos orbitais).

## 2.6. Formalismo de spin-orbitais restritos e não-restritos

Há várias maneiras de se construir um conjunto de spin-orbitais para serem usados nas equações de Hartree-Fock. Não existe nenhuma garantia de que os orbitais dos elétrons  $\alpha$  sejam iguais aos orbitais dos elétrons  $\beta$ . Assim, a maneira mais simples (conceitualmente) é considerar as partes espaciais diferentes. Chamamos a esse método de UHF (Unrestricted Hartree-Fock) [13,22]. Os cálculos podem ser muito simplificados considerando-se que os elétrons ocupando a mesma subcamada apresentam a mesma distribuição espacial, independentemente do spin ser  $\alpha$  ou  $\beta$ . No caso dos sistemas apresentarem apenas “camadas fechadas”, ou seja, para sistemas de orbitais duplamente ocupados, o método é chamado RHF (Restricted Hartree-Fock). A aproximação ROHF (Restricted Open Shell Hartree-Fock) utiliza o esquema RHF para os elétrons de “camada fechada” e UHF para os elétrons de “camada aberta”.

## 2.7. O problema da correlação eletrônica

O uso dos determinantes de Slater inclui alguma correlação, pois se dois elétrons têm a mesma parte espacial e de spin, o determinante se anula (diz-se que existe um “buraco de Fermi” em volta dos elétrons). No entanto, elétrons de spins diferentes podem ocupar o mesmo orbital. Por isso, a energia é mais alta que a verdadeira. Para recuperar esta energia, é necessário incluir um conjunto maior de funções para incorporar a repulsão entre os elétrons de mesmo spin. A seguir veremos alguns dos métodos baseados no Princípio Variacional [13,23].

## 2.8. Interação de configurações (CI)

Se é possível tomar como referência um determinante qualquer que represente o estado fundamental das equações Hartree-Fock [18] de um sistema, como segue:

$$\psi_0 = |\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_x \dots \phi_{n-1} \phi_n|$$

então um estado excitado qualquer pode ser representado por:

$$\psi_x^e = |\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_x^e \dots \phi_{n-1} \phi_n|$$

Para o determinante no qual o  $x$ -ésimo spin-orbital foi excitado para o  $e$ -ésimo nível, então pode-se escrever os determinantes excitados com segue:

$$\psi_{\alpha\beta\gamma\dots}^{abc\dots}$$



John C. Slater

onde os  $\alpha$ -ésimo,  $\beta$ -ésimo e  $\gamma$ -ésimo foram excitados para seus respectivos  $a$ -ésimo,  $b$ -ésimo e  $c$ -ésimo spin-orbitais.

Desde que cada função de onda anti-simétrica e normalizada pode ser representada por uma combinação de determinantes de Slater [15-17] que foram construídos a partir de um conjunto “completo” de funções de base monoelétrônicas, então o estado fundamental pode ser determinado pela otimização de um conjunto de determinantes de Slater. A função de onda total é escrita como uma combinação dos elementos de um conjunto formado pelo determinante do estado fundamental e por todos os determinantes excitados possíveis,

como segue:

$$\psi_{CI} = C_0 \psi_0 + \sum_{a,i} C_a^i \psi_a^i + \sum_{ab,ij} C_{ab}^{ij} \psi_{ab}^{ij} + \sum_{abc,ijk} C_{abc}^{ijk} \psi_{abc}^{ijk} + \dots$$

A função multideterminantal resultante da otimização dos coeficientes  $C$  dos determinantes fornece uma energia mais baixa que a energia de um só determinante. Se o conjunto de determinantes fosse infinito, a energia calculada seria a energia “exata” não relativística do sistema. Como na prática se trabalha com um número finito de determinantes, o melhor que se pode fazer é estimar a energia para todos os determinantes formados pela base escolhida. A esta energia chamamos de “CI completo” ou *full-CI*. A diferença entre esta energia e a energia do determinante Hartree-Fock do estado fundamental é a energia de correlação eletrônica do sistema [9,18].

## 2.9. Funções de onda multiconfiguracionais (MCSCF)

As funções de onda monodeterminantis são obtidas pela otimização dos coeficientes da expansão da função espacial. Já a interação de configurações (CI) otimiza os coeficientes de cada determinante. Como algumas estruturas não podem ser representadas por uma única distribuição de elétrons (estrutura de Lewis), foi sugerido [25-29] o uso de funções multiconfiguracionais, obtidas pela otimização simultânea dos coeficientes dos orbitais e dos determinantes. Mark S. Gordon e

Michael Schmidt publicaram uma importante revisão [26] da construção e interpretação das funções onda multiconfiguracionais.

## 2.10. Espaço ativo autoconsistente completamente otimizado (CASSCF)



Kenichi Fukui

Este método baseia-se em usar como função de onda de ordem zero um conjunto de determinantes (em geral uma configuração de referência mais excitações simples e duplas desta configuração), e otimizar tanto os orbitais quanto os coeficientes da expansão CI [24-28]. O tamanho do cálculo depende da definição do espaço ativo. Geralmente, a escolha mais simples é fazer um *full CI* no espaço dos orbitais quimicamente significantes (os orbitais de fronteira no mesmo sentido que Fukui [29] aplicou para cálculos Hückel). Se este espaço ativo é completamente otimizado, costuma-se chamar este método de “método de campo autoconsistente com espaço ativo completo” (CASSCF), e a função de onda total é constituída como segue:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \Phi_I$$

Este método tem sido preferido por grupos que estudam a Química de sistemas contendo metais de transição, que notoriamente não são bem descritos por um determinante apenas [1, 2].

## 2.11. Interação de configurações em segunda ordem (SOC)

Este método efetua a otimização dos coeficientes CI da expansão da função de onda de referência (a qual pode incluir excitações simples, duplas etc.). Geralmente, este CI de segunda ordem utiliza um espaço ativo diferenciado do espaço ativo CASSCF pela inclusão de um conjunto adicional de orbitais virtuais (chamados “externos”) [18,24]. Este método usualmente inclui as correções de Davidson [13,30], que determinam uma estimativa do efeito de excitações quádruplas.

## 2.12. Conjunto de base

Neste trabalho seguiu-se aproximadamente o procedimento usado anteriormente por Borin [6] para NiC (molécula isoeletrônica do CoN). Para o átomo de cobalto, foi empregado o conjunto de base Gaussiano (14s, 9p, 5d) original de Wachters [31-32] aumentado pelas funções 2p, 1d e 3f como proposto por Bauschlicher [33]. O conjunto de base depois da contração pode ser representado como (14s, 11p, 6d, 3f) / [8s, 6p, 4d, 1f]. Para o átomo de nitrogênio foi utilizado o conjunto *triple- $\zeta$*  de valência polarizado correlação-consistente (cc-pVTZ) desenvolvido por Dunning e Woon [34-35].

O espaço variacional foi restrito aos esféricos harmônicos, reduzindo o tamanho da base de 95 funções contraídas para 83 funções. Outra possibilidade de variação do conjunto de base é a inclusão de funções de base difusas.



### 2.13. Programa GAMESS

O código GAMESS (2003) [36] foi escolhido por dispor de um algoritmo eficiente para cálculos multiconfiguracionais: pode-se utilizar o método CAS-SCF para obter uma função de onda de ordem zero em nível multiconfiguracional, e a seguir aplicar o método da Teoria da Perturbação de Segunda Ordem, ou fazer um cálculo CI de segunda ordem além de aplicar correções relativísticas.



*Harley P. M. Filho*

### 2.14. Constantes espectroscópicas

As constantes espectroscópicas foram calculadas usando-se uma planilha dentro do programa MathCad escrita por H. P. Martins Filho (DQI-UFPR). As constantes são baseadas numa curva de potencial de Morse [37].

### 2.15. Recursos computacionais

Atualmente, com a utilização do *cluster* da Universidade Federal do Paraná, aumentaram-se as perspectivas deste projeto, uma vez que os computadores associados são de última geração e apresentam-se em grande quantidade, muito embora ainda não atenda totalmente a demanda de alguns usuários. Todos os *jobs* foram efetuados em máquinas Athlon 64 Bits com 2 Gigabytes de memória RAM (apesar do ambiente do *cluster* funcionar apenas em 32 Bits).

O capítulo III apresenta o dimensionamento dos cálculos, a obtenção dos orbitais iniciais inclusive com suas simetrias e como foram escolhidos o caroço e os orbitais ativos a seguir.

## Capítulo III

### 3. Dimensionamento dos *jobs*

Para se executar um trabalho competitivo em relação os anteriores (citados no Capítulo I), foi necessário um estudo inicial da *performance* do *hardware* utilizado, para determinar seu limite. A seguir são fornecidos alguns detalhes deste estudo.

#### 3.1. Obtenção do chute inicial

É sabido que cálculos MCSCF têm mais chance de sucesso se partindo de um conjunto de orbitais moleculares obtido em níveis mais sofisticados que Hückel estendido ou INDO [24-28]. Usualmente tentar convergir um MCSCF direto é temerário [36]. Assim, realizou-se um cálculo inicial para o estado tripleto em nível ROHF de forma a obter um conjunto razoável. Este cálculo forneceu a seguinte seqüência de orbitais moleculares, os quais foram usados como espaço monoelétrônico para os cálculos CASSCF. Orbitais mais internos (caroço) foram mantidos duplamente ocupados no cálculo CASSCF. São apresentadas três Tabelas 1, 2 e 3 que listam os orbitais desde os mais internos até os primeiros virtuais.

Numeração, caráter e representação irredutível. Conforme a Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 - Lista de orbitais

OM	1σ	2σ	3σ	1π		4σ	5σ	6σ	2π	
Caráter	1s <sub>Co</sub>	2s <sub>Co</sub>	2p <sub>zCo</sub>	2p <sub>xCo</sub>	2p <sub>yCo</sub>	1s <sub>N</sub>	3s <sub>Co</sub>	3p <sub>zCo</sub>	3p <sub>xCo</sub>	3p <sub>yCo</sub>
IRREP	A1	A1	A1	B2	B1	A1	A1	A1	B1	B2

Orbitais do espaço de valência. Conforme a seguinte Tabela.

Tabela 2 - Lista de orbitais

OM	7σ	8σ	3π		1δ	9σ	
Caráter	2s <sub>N</sub>	4s <sub>Co</sub>	[3d+2p] <sub>Co+N</sub>	[3d+2p] <sub>Co+N</sub>	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> <sub>Co+N</sub>	3d <sub>xy</sub> <sub>Co+N</sub>	[3d+2p] <sub>Co+N</sub>
IRREP	A1	A1	B2	B1	A1	A2	A1

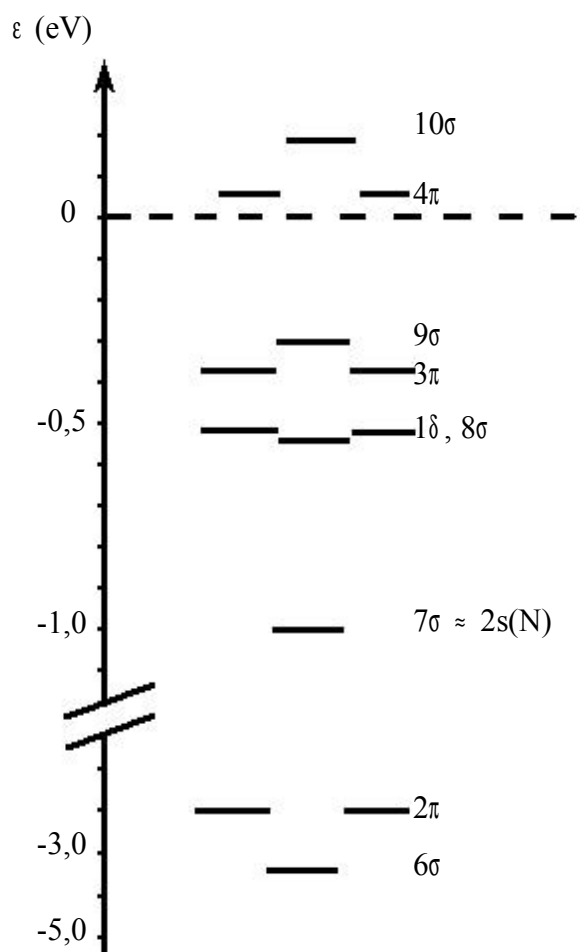
Orbitais externos de mais baixa energia. Conforme a Tabela 3, que segue.

Tabela 3 - Lista de orbitais

Tabla 6. Estructura de orbitales									
OM	4π		10σ	5π		11σ	12σ	13σ	14σ
<hr/>									
Caráter	[3d+2p] <sub>Co+N</sub>	[3d+2p] <sub>Co+N</sub>	[4s+2p] <sub>Co+N</sub>	4p <sub>yCo</sub>	4p <sub>xCo</sub>	4p <sub>zCo</sub>	5s <sub>Co</sub>	3s <sub>N</sub>	4d <sub>z<sup>2</sup>Co</sub>
IRREP	B2	B1	A1	B2	B1	A1	A1	A1	A1

Esta lista é necessária para consultas ao longo de todo o trabalho, pois é necessário ter o cuidado de não separar os orbitais 1 $\delta$  ou 3 $\pi$  ou 4 $\pi$  em espaços diferentes. Por exemplo, se incluímos num cálculo CI apenas o OM 4 $\pi$  pertencente à IRREP B1 e não incluímos o B2 pode-se enfrentar problemas de quebra de simetria, e consequentemente com a convergência dos cálculos. A Figura 1 apresenta o esquema aproximado do diagrama de orbitais moleculares do mononitreto de cobalto em duas escalas, pela ordem de suas energias, que foram extraídas através de inspeção do arquivo de saída.

Figura 1. Diagrama de orbitais moleculares para CoN.



### 3.2. Escolha dos orbitais de caroço

Normalmente o caroço é definido em função do número quântico principal. Como a configuração do nitrogênio é  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$ , o caroço pode incluir em princípio apenas o orbital 1s. Do mesmo modo, como as configurações mais estáveis do cobalto são  $(4s)^2 (3d)^7$  e  $(4s)^1 (3d)^8$ , usualmente (como em geral aplicado em cálculos para níveis CASSCF) o caroço pode incluir até a subcamada 3p. As referências de moléculas que sofreram tratamento similar indicam que os orbitais de caroço devem ser em número de dez. Correlacionando assim, apenas parte da terceira camada do metal com a segunda camada completa do não metal associado, como pode ser visto na Tabela 4.

Borin [6] no tratamento do carbeto de níquel utilizou um espaço ativo que incluiu os orbitais de valência 4s e 3d do níquel e os 2s e 2p do carbono, sendo designado por (5 2 2 1) na simetria do grupo de ponto  $C_{2v}$ . Portanto, o caroço escolhido pelo mesmo equivale aos dez orbitais listados na Tabela 1. É interessante observar que no referido trabalho os orbitais 3s e 3p foram incluídos no espaço ativo para a etapa CASSCF, totalizando dez orbitais, para o átomo de níquel 1s, 2s, 2p, 3s e 3p, enquanto que para o átomo de carbono o orbital 1s apenas. Enquanto que para a etapa MRCI o caroço foi reduzido para seis orbitais, 1s, 2s, 2p, 3s do metal e do não metal apenas o 1s.

O espaço ativo de Yamaki, Sekiya e Tanaka [4] na molécula do mononitreto de cobalto incluiu os orbitais de valência 4s e 3d do cobalto e os 2p do nitrogênio. Seus cálculos foram feitos no grupo de ponto  $C_{\infty v}$ . Na etapa CASSCF o caroço incluiu os orbitais 1s, 2s, 2p, 3s e 3p do cobalto e para o átomo de nitrogênio os orbitais 1s e 2s, totalizando onze orbitais. Já na etapa MRCI seus orbitais de caroço foram 1s, 2s, 2p, 3s e 3p do cobalto e para o átomo de nitrogênio apenas o orbital 1s, totalizando dez orbitais.

Inicialmente considerou-se a possibilidade de incluir no caroço os orbitais 3s e 3p do cobalto, como já realizados anteriormente por Tanaka [4] e Borin [6]. Os testes iniciais foram realizados com a variação e a comparação dos orbitais de caroço. A escolha foi norteadada pelo fator computacional, limite de *performance*, custo computacional de memória e tempo. Assim, o espaço ativo deste projeto incluiu os orbitais de valência 3s, 3p, 4s e 3d do cobalto e os 2s e 2p do nitrogênio, sendo designado por (7 3 3 1) na simetria do grupo de ponto  $C_{2v}$ . Esta escolha claramente evidencia que os elétrons correlacionados pertencem a segunda camada completa do nitrogênio junto com a terceira e a quarta camada do átomo de cobalto. Os resultados são apresentados a seguir.

A Tabela 4 mostra a variação do tamanho do cálculo CASSCF com as dimensões do caroço utilizado. Seguindo a convenção da área, a especificação do CASSCF é feita pelo número de elétrons ativos (correlacionados) e pelo número de orbitais ativos (NACT). NDETS corresponde ao número de configurações gerado pelo cálculo, NCORE é o número de orbitais de caroço e NOC é o número total de orbitais ocupados (NCORE + NACT). As duas últimas colunas mostram a energia em nível CASSCF e uma estimativa aproximada do tempo de corrida em minutos, respectivamente. Todos estes cálculos foram realizados com o estado  $^1\Sigma^+$  a uma distância internuclear de 3,00 u.a., que é a proposta distância de equilíbrio do estado fundamental, segundo Tanaka [4], para a molécula investigada. Este estado foi

escolhido para a realização dos testes tendo em vista que é o estado que demanda maior custo computacional e de tempo.

Tabela 4. Dependência do CASSCF em relação a diferentes escolhas de orbitais de caroço para o estado  $^1\Sigma^+$  a uma distância de 3,00 u.a.

NCORE	CASSCF	NDETS	NOC	E+1435,0, u.a.	Tempo, min ‡
6	22,12	50	18	-0,462968833	3
				4	
6	22,14	33168	20	-0,707304507	20
				6	
6	22,15	466685	21	-0,726124142	700
				7	
6	22,16	4770434	22	-0,747360195	3000
				2	
10	14,10	3648	20	-0,688333943	11
10	14,12	156848	22	-0,721875285	59.1
				1	
10	14,14	2945952	24	< -0,749 ‡	≈ 7000
10	14,16	32724586	26	†	†

† Cálculo proibitivo com nossos atuais recursos computacionais.

‡ Tempo médio para completar o *job* num Athlon 64, 2Gbytes RAM.

‡ Cálculo que não convergiu, parando antes de sua finalização.

Como esperado, os cálculos com caroço de seis MOs fornecem as energias mais baixas sem que ocorram problemas de convergência dos cálculos. Infelizmente, o limite de performance também é alcançado rapidamente e não conseguiu-se fazer um cálculo no nível CASSCF(22,17). Uma opção é usar o espaço ativo das dimensões sugeridas por Borin (dez orbitais de caroço) [7]. Neste caso, perde-se entre 19 e 25 mHartree. Finalmente, a opção de usar um caroço de onze orbitais como sugerido por Yamaki, Sekiya e Tanaka [4] foi inicialmente descartada: como pode ser visto na Figura 1, a diferença de energia entre os orbitais  $7\sigma$  e  $8\sigma$  (0,42 Hartree) é muito pequena e não parece razoável incluir o orbital  $7\sigma$  no caroço, sendo que este é o orbital 2s do nitrogênio e contribui para a ligação.

Tendo em vista o acima exposto, decidimos usar um caroço de seis orbitais (1s, 2s e 2p do cobalto e 1s do nitrogênio). Isto equivale a incluir os orbitais 3s, 3p, 4s e 3d do cobalto e os 2s e 2p do nitrogênio no espaço ativo durante a etapa CASSCF. O caroço de seis orbitais foi mantido duplamente ocupado, sendo otimizado na etapa CASSCF para todos os cálculos. Os vinte e dois elétrons restantes foram correlacionados no espaço ativo. A seguir é apresentado o estudo do tamanho do espaço ativo.

### 3.3. Estudo das dimensões do espaço ativo

Tendo feito a opção pelo caroço de seis orbitais, estudou-se então a variação do espaço ativo para os estados candidatos a estado fundamental. Os cálculos CASSCF incluíram vinte e dois elétrons distribuídos em quatorze, quinze e dezesseis orbitais. A Tabela 5 apresenta o número de configurações necessário, para estas variações de espaço ativo. Novamente o estado utilizado para os testes foi o  $^1\Sigma^+$  a uma distância internuclear de 3,00 u.a., por motivos anteriormente discutidos.

Tabela 5. Dimensões dos cálculos CASSCF com um caroço de seis orbitais.

Número de configurações (Níveis CASSCF)			
Estado ↓	(22,14)	(22,15)	(22,16)
$^1\Sigma^+$	33168	466685	4770434
$^3\Pi$	22784	341497	3644032
$^5\Delta$	6908	131477	1601050
$^3\Sigma^-$	22547	341416	3641598

O estado singlete é claramente o que apresenta a maior demanda computacional tanto em termos de tempo, quanto em termos de memória e processamento, isto pode ser observado em função do seu maior número de configurações. Qualquer outro nível maior de CASSCF se torna proibitivo com os atuais recursos computacionais disponíveis.

De posse destes resultados, foram executados os cálculos CASSCF(22,14), CASSCF(22,15) e CASSCF(22,16) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ , que são os virtuais candidatos a estado fundamental do mononitreto de cobalto, variando o espaço ativo conforme observado na Tabela 5. Os orbitais de caroço foram mantidos sempre em número de seis, duplamente ocupados e otimizados na etapa CASSCF. A seguir no capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados em detalhes.

## Capítulo IV

### 4. Resultados CASSCF

Conforme mencionado anteriormente, todos os níveis de CASSCF a seguir tiveram um caroço constituído por 6 orbitais que foram mantidos duplamente ocupados e otimizados em todos os cálculos, a única variação é em relação ao espaço ativo que foi ampliado, para o CASSCF(22,14) até o orbital  $10\sigma$ , enquanto que para o CASSCF(22,15) foi incluído um dos orbitais  $5\pi$  apenas, incluindo apenas o orbital pertencente a representação irredutível  $B_1$ . Por fim, no CASSCF(22,16) o espaço ativo incluiu como os dois últimos orbitais  $5\pi$ , incluindo os orbitais pertencentes as representações irredutíveis  $B_1$  e  $B_2$ , respectivamente. Seguindo-se a ordem crescente de espaço ativo seguem os resultados.

#### 4.1. Curvas de potencial - CASSCF(22,14)

Os resultados dos cálculos CASSCF(22,14) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$  são relacionados nas Tabelas 6 a 9. Onde o número de configurações envolvidos em cada cálculo é de 33168, 33088, 6908 e 22547, respectivamente. As referidas Tabelas apresentam também os momentos de dipolo calculados, em debye, que são usados para o cálculo da referida grandeza. Em seguida na Figura 2 os resultados podem ser observados em conjunto com as curvas de potencial para os quatros estudados. As Tabelas também destacam os pontos de mínimo para cada um dos estados investigados, independentemente da sua distância.

Tabela 6. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,69998300	1,798
2,85	-1435,70346454	1,975
2,90	-1435,70573106	2,133
2,95	-1435,70695797	2,274
<b>3,00</b>	<b>-1435,70730450</b>	<b>2,398</b>
3,05	-1435,70691525	2,505
3,10	-1435,70592146	2,597
3,15	-1435,70444240	2,671
3,20	-1435,70258649	2,728
3,25	-1435,70045253	2,766
3,30	-1435,69813091	2,783
3,35	-1435,69570488	2,774
3,40	-1435,69325225	2,403
3,45	-1435,69084762	2,354

Tabela 7. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Pi$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,67922004	1,955
2,85	-1435,68563867	2,106
2,90	-1435,69061355	2,242
2,95	-1435,69433844	2,365
3,00	-1435,69698699	2,474
3,05	-1435,69871445	2,570
3,10	-1435,69965930	2,652
<b>3,15</b>	<b>-1435,69994506</b>	<b>2,722</b>
3,20	-1435,69968220	2,779
3,25	-1435,69897009	2,824
3,30	-1435,69789929	2,855
3,35	-1435,69655436	2,869
3,45	-1435,69337746	2,824

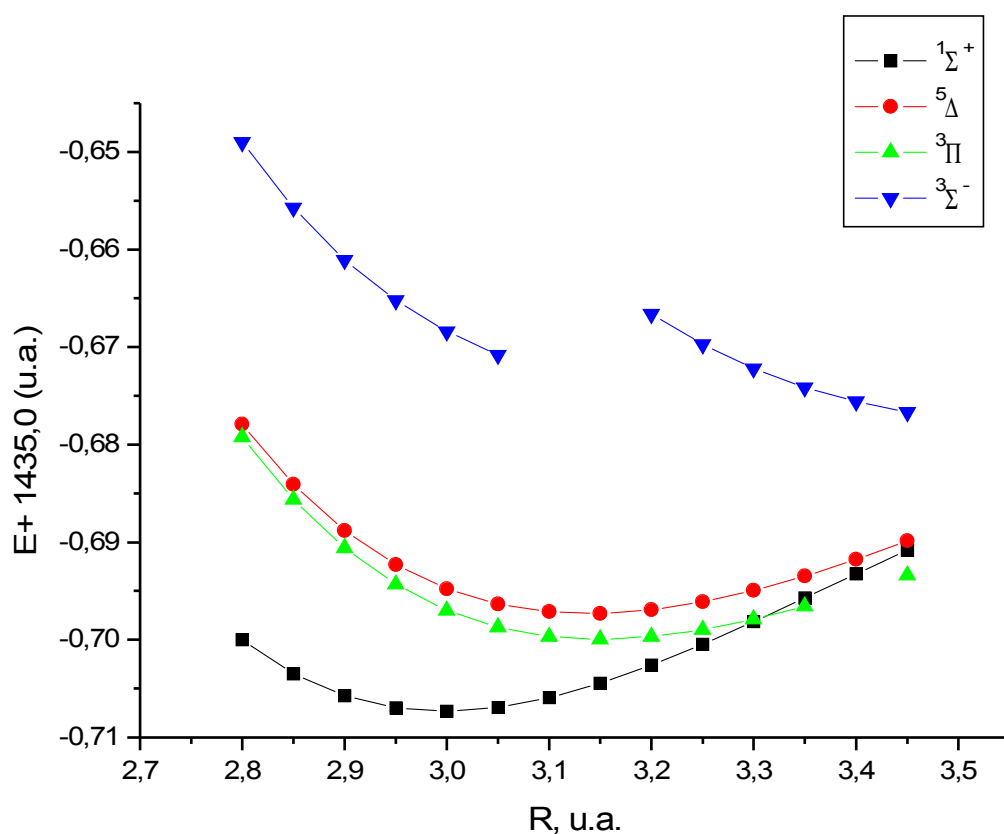
Tabela 8. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,67790024	2,261
2,85	-1435,68406612	2,365
2,90	-1435,68880393	2,461
2,95	-1435,69231266	2,550
3,00	-1435,69476884	2,633
3,05	-1435,69632851	2,710
3,10	-1435,69712910	2,783
<b>3,15</b>	<b>-1435,69729126</b>	<b>2,852</b>
3,20	-1435,69692047	2,917
3,25	-1435,69610854	2,980
3,30	-1435,69493476	3,041
3,35	-1435,69346691	3,101
3,40	-1435,69176196	3,161
3,45	-1435,68986670	3,221



Tabela 9. Resultados do cálculo CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Sigma^-$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,64898033	---
2,85	-1435,65571816	---
2,90	-1435,66105503	---
2,95	-1435,66521302	---
3,00	-1435,66840082	---
<b>3,05</b>	<b>-1435,67081784</b>	---
3,20	-1435,66662287	---
3,25	-1435,66972668	---
3,30	-1435,67220013	---
3,35	-1435,67413072	---
3,40	-1435,67559600	---
3,45	-1435,67666400	---

Figura 2. Gráfico CASSCF(22,14) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ .

Como pode ser observado no gráfico anterior o estado  $^1\Sigma^+$  apresenta a mais baixa energia entre os quatro estados investigados. A diferença de energia e a distância internuclear de equilíbrio, que é diferente para cada estado pode ser observada nas seguintes Tabelas 10 e 11 a seguir. A curva do estado  $^3\Sigma^-$  se divide em dois estados, revelando duas curvas de estados diferentes.

Tabela 10. Diferença de energia entre os estados - CASSCF(22,14).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	0,00736	0,200
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	0,01001	0,271
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,03649	0,989
$^3\Pi \rightarrow ^5\Delta$	0,00265	0,072
$^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,02913	0,790
$^5\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,02647	0,718

Tabela 11. Distância de equilíbrio dos estados - CASSCF(22,14).

Estado Eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	2,994
$^3\Pi$	3,151
$^5\Delta$	3,139
$^3\Sigma^-$	3,182

A seguir são apresentados os caracteres das funções de onda para os estados investigados.

#### 4.1.1. Funções de onda - CASSCF(22,14)

São apresentados a seguir os caracteres das funções de onda para os quatro estados estudados, em termos das configurações de maior coeficiente de cada estado. Onde as contribuições das vinte primeiras configurações constituem cerca de 80% da função de onda para cada estado investigado.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$| ^1\Sigma^+ > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\ 0,22 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,22 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$| ^3\Pi > \approx 0,46 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,46 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,32 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,32 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  ${}^5\Delta$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |{}^5\Delta > \approx & 0,32 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,32 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,32 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,32 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \dots \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  ${}^3\Sigma^-$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |{}^3\Sigma^- > \approx & 0,38 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,38 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,24 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,24 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \dots \end{aligned}$$

Como pode ser observado, todas as configurações dos estados  ${}^3\Pi$ ,  ${}^5\Delta$  e  ${}^3\Sigma^-$  ocorrem em pares, contendo variações apenas no spin  $\alpha$  e  $\beta$  dos elétrons desemparelhados. Portanto, seus coeficientes apresentam igual valor, indicando um forte caráter multiconfiguracional.

Em relação ao método CASSCF(22,14) apresentado acima pode-se observar o estado de mais baixa energia como o  ${}^1\Sigma^+$  que apresenta uma distância de equilíbrio de 3,00 u.a. (a menor distância internuclear entre os quatro estados investigados), sua função de onda revela uma configuração que contribui com cerca de 69% da função de onda molecular total. Apesar dos *jobs* para este estado serem os de maior custo computacional, pois envolvem o maior número de configurações, os cálculos ocorreram sem problemas de convergência. Por volta de 3,45 u.a. ocorre um cruzamento de estados entre o  ${}^1\Sigma^+$  e o  ${}^5\Delta$ , o outro cruzamento ocorre entre o mesmo e o  ${}^3\Pi$  por volta de 3,30 u.a., os *jobs* em distâncias maiores não convergem.

Em relação ao estado  ${}^3\Sigma^-$  a curva praticamente se divide em duas, o que revela uma provável mudança de estado, então apresentam-se dois estados diferentes. Onde a segunda parte da curva “deste estado” é provavelmente uma curva repulsiva, o caráter da função de onda anteriormente apresentado é para a primeira fração da referida curva. Para o caso dos estados  ${}^3\Pi$  e  ${}^5\Delta$ , suas curvas praticamente coincidem, entretanto o mais baixo em energia entre eles é o  ${}^3\Pi$ .

Na determinação dos canais de dissociação os cálculos não convergiram, pois existem inúmeros estados com energias muito próximas e durante estes cálculos ocorriam mudanças de estado constantemente. A referência para este procedimento foi realizar um *job* para o  ${}^7\Phi$ , seguindo o procedimento de Tanaka [4] que inclui o cobalto em seu estado excitado  ${}^4P$  e o nitrogênio em seu estado fundamental  ${}^4S$  [2]. Este cálculo foi executado para as distâncias de 400, 200, 100, 50, 25 e 10 u.a., sempre resultando na mesma energia. Quando o comprimento da ligação vai encurtando, por volta de 9,9 u.a. até 5,0 u.a., as mudanças de estado tornam difícil a convergência dos cálculos e o aproveitamento dos resultados para a determinação dos canais de dissociação. Para a determinação desta etapa do projeto foi tomada então a estratégia de lançar os *jobs* pedindo-se inúmeras raízes para um mesmo estado.

Nas Tabelas apresentadas acima existem alguns momentos de dipolo que não foram apresentados especialmente para o estado  $^3\Sigma^-$ , pois seus cálculos não foram concluídos em todas as etapas ou então as mudanças de estado caracterizaram esta grandeza como sendo pertencente a outro estado que não o  $^3\Sigma^-$ . No entanto, como os cálculos ocorrem em etapas, algumas delas foram aproveitadas. É o caso da etapa CASSCF e MRSDCI onde a sequência executada pelo programa é um CI inicial, depois o CASSCF, em seguida outro CI, por fim o CI de segunda ordem. O último passo de cada *job* é o cálculo do momento de dipolo. Nos casos onde os cálculos não foram até o final, esta grandeza não pôde ser definida. Entretanto, como os cálculos foram efetuados em parte pode-se aproveitar as etapas concluídas. A seguir são apresentados os resultados para o nível CASSCF(22,15).

#### 4.2. Curvas de potencial - CASSCF(22,15)

Os resultados dos cálculos CASSCF(22,15) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$  são relacionados nas Tabelas 12 a 15, e em conjunto na Figura 3. O número de configurações para cada estado, respectivamente, é 466685, 465540, 131477 e 341416. As Tabelas citadas para este nível de CASSCF destacam os pontos de mínimo (em negrito) para cada estado estudado, e também listam os momentos de dipolo determinados, em Debye. Deve-se observar que neste nível de CASSCF ocorre a inclusão de apenas um dos orbitais  $5\pi$  dentro do espaço ativo.

Tabela 12. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71813077	1,959
2,85	-1435,72180616	2,149
2,90	-1435,72424858	2,321
2,95	-1435,72563452	2,476
<b>3,00</b>	<b>-1435,72612414</b>	<b>2,613</b>
3,05	-1435,72586249	2,732
3,10	-1435,72498075	2,834
3,15	-1435,72359738	2,918
3,20	-1435,72181928	2,985
3,25	-1435,71974292	3,032
3,30	-1435,71745534	3,058
3,35	-1435,71503518	3,060
3,40	-1435,71255383	3,035
3,45	-1435,71007681	2,977

Tabela 13. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado  $^3\Pi$ .

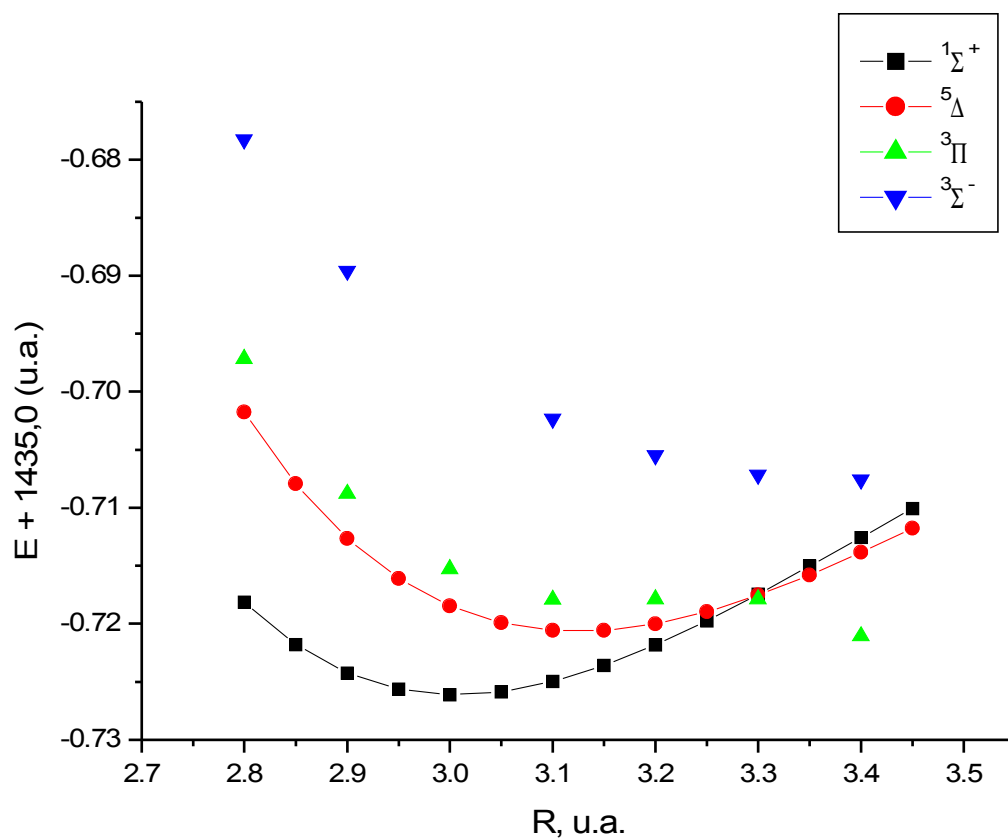
R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,69715052	2,035
2,90	-1435,70879206	2,338
3,00	-1435,71527482	2,586
<b>3,10</b>	<b>-1435,71792909</b>	<b>2,780</b>
3,20	-1435,71787086	2,915
3,30	-1435,71787086	3,146
3,40	-1435,72107339	3,196

Tabela 14. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,70177553	2,365
2,85	-1435,70793396	2,430
2,90	-1435,71264812	2,522
2,95	-1435,71610774	2,609
3,00	-1435,71848541	2,690
3,05	-1435,71993559	2,766
<b>3,10</b>	<b>-1435,72059061</b>	---
3,15	-1435,72058455	2,911
3,20	-1435,72001245	2,984
3,25	-1435,71897547	3,046
3,30	-1435,71753735	3,131
3,35	-1435,71580530	3,185
3,40	-1435,71385452	3,242
3,45	-1435,71176858	3,304

Tabela 15. Resultados do cálculo CASSCF(22,15) para o estado  $^3\Sigma^-$ .

R (u.a.)	E (u.a.)
2,80	-1435,67825954
2,90	-1435,68957243
3,10	-1435,70231415
3,20	-1435,70548627
3,30	-1435,70715925
3,40	-1435,70758913

Figura 3. Gráfico CASSCF(22,15) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ .

Como pode ser observado na Figura acima, a exemplo do observado no nível anterior, o CASSCF(22,14), o estado  $^1\Sigma^+$  apresenta a mais baixa energia entre os quatro estados investigados. A diferença de energia e a distância internuclear de equilíbrio que é diferenciada para cada estado podem ser inspecionadas nas Tabelas 16 e 17 a seguir.

Tabela 16. Diferença de energia entre os estados - CASSCF(22,15).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	0,00819	0,222
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	0,00553	0,150
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,01896	0,514
$^3\Pi \rightarrow ^5\Delta$	0,00266	0,072
$^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,01077	0,292
$^5\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,01343	0,364

Tabela 17. Distância de equilíbrio dos estados - CASSCF(22,15).

Estado eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	3,004
$^3\Pi$	3,146
$^5\Delta$	3,124
$^3\Sigma^-$	3,412

Pode-se notar que para a diferença entre os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$  sua diferença diminuiu em relação ao nível CASSCF(22,14), ou seja, neste nível CASSCF(22,15) os estados estão mais próximos em energia. A seguir são listados os caracteres das funções de onda para os estados investigados.

#### 4.2.1. Funções de onda - CASSCF(22,15)

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$| ^1\Sigma^+ > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\ 0,22 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,22 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$| ^3\Pi > \approx 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,17 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,17 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |^5\Delta > \approx & 0,33 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,33 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,33 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,33 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \dots \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Sigma^-$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |^3\Sigma^- > \approx & 0,43 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,43 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ & 0,19 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 11\sigma^1 > + \\ & 0,19 |...2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 11\sigma^1 > + \dots \end{aligned}$$

Embora o coeficiente das configurações tenha sofrido alguma alteração pode-se observar que o caráter da função de onda se repete para o estado singlete, em comparação com o CASSCF(22,14). Assim, a inclusão de um orbital a mais no espaço ativo não altera os coeficientes das configurações para este estado. Isto já era esperado uma vez que o orbital incluído é de simetria  $\pi$ , e sua inclusão não deve alterar o estado  $^1\Sigma^+$ . Para o caso das funções de onda dos outros estados a variação dos coeficientes ocorreu com maior intensidade, entretanto, as configurações de maior contribuição permanecem iguais. Mais uma vez, os coeficientes dos outros estados ocorreram em pares indicando como no anterior um forte caráter multiconfiguracional.

Para este nível de CASSCF(22,15), que inclui apenas um dos orbitais  $5\pi$ , era esperado como o mais problemático, pois se esperavam problemas de convergência pela provável quebra de simetria, devido a inclusão do orbital da representação irredutível  $B_1$  no espaço ativo. Entretanto, não ocorreram problemas de simetria nem tão pouco problemas muito sérios de convergência, as maiores dificuldades foram os elevados custos computacionais e o elevado tempo para sua efetivação. Os cálculos que não convergiram foram parcialmente aproveitados, conforme discussão anterior, onde é evidente notar por inspeção dos resultados aqueles que não apresentam seus momentos de dipolo. As distâncias determinadas para este nível de CASSCF foram diferentes do outro nível, para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$ . Por simples inspeção pode-se observar que as distâncias de equilíbrio para os outros estados diminuíram, o que pode indicar que neste nível a descrição foi mais completa em relação ao CASSCF(22,14), sendo que o tamanho do espaço ativo e seus parâmetros associados também aumentaram. No caso especial do estado  $^3\Sigma^-$  pode-se observar que sua curva de potencial não apresentou contaminantes, permanecendo o mesmo estado para todos os cálculos.

É importante mencionar que a quantidade de cálculos que não convergiram foi maior que no CASSCF(22,14) apresentado anteriormente. Estes *jobs* que foram concluídos foram efetuados em sua grande maioria mais de uma vez, com a variação dos orbitais iniciais. Apesar deste contratempo as curvas de potencial foram apresentadas com resultados suficientes para avaliar as constantes espectroscópicas, o momento de dipolo, além de poderem-se inspecionar as distâncias de equilíbrio e quais são os mais baixos estados em termos de energia. Em relação às curvas de potencial o estado  $^1\Sigma^+$  novamente apresentou-se como o de mais baixa energia. Neste nível é importante notar que os estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$  inverteram-se, em energia, em relação ao primeiro nível de CASSCF apresentado,



onde o  $^3\Pi$  é o mais baixo entre eles. Para o estado  $^3\Sigma^-$  a curva apresenta-se como repulsiva, na distância de 3,30 u.a. e 3,40 u.a. para o estado  $^3\Pi$  há um problema, sugerindo um cruzamento com outro estado. No primeiro ponto em particular, 3,30 u.a. ocorre um cruzamento triplo de estados entre os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ . Para o caso da determinação dos canais de dissociação para o CASSCF(22,15) ocorreram os mesmos problemas de convergência onde com a distância entre 3,50 u.a. e 9,90 u.a. os cálculos não convergem, e quando se obtém êxito a variação de energia é intensa, uma vez que este nível tem um elevado custo computacional e de tempo esta parte do projeto foi então suprimida, sendo assim as curvas apresentam apenas seu poço, mais uma vez as energias de dissociação foram determinadas a partir das curvas de potencial.

Através da inspeção do arquivo de saída do estado  $^3\Pi$  pode-se notar que a partir da distância 3,30 u.a. ocorre uma mudança de estado, o  $^3\Pi$  muda para o estado  $^3\Phi$ . Estes dois pontos da referida curva foram removidos para a determinação das constantes espectroscópicas. Em seguida podem ser observados os resultados do nível CASSCF(22,16).

#### 4.3. Curvas de potencial - CASSCF(22,16)

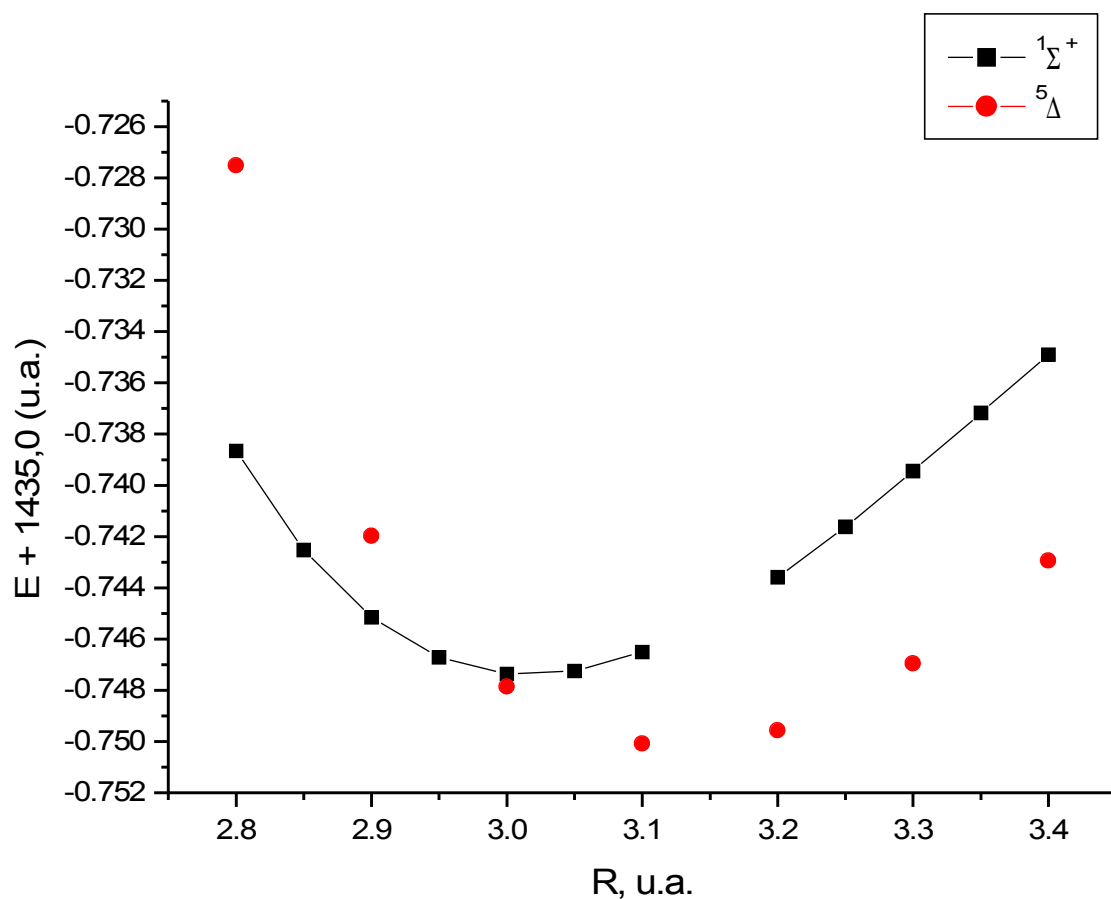
Os resultados dos cálculos CASSCF(22,16) para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$  são relacionados nas Tabelas 18 e 19, e em conjunto na Figura 4. Os outros estados apresentaram problemas de convergência e de elevado custo computacional. Este nível de CASSCF é o que demanda maior custo, sendo que gera o maior número de configurações para cada estado. Em particular, o espaço ativo incluiu os dois orbitais  $5\pi$ . Sendo assim, os problemas de quebra de simetria não eram esperados, muito menos os problemas de convergência dos cálculos por este motivo. Pode ser também evidenciado o grande aumento das configurações utilizadas durante esta etapa que correspondem respectivamente a 4770434 e 1601050, onde é importante mencionar que estes *jobs* levam cerca de duas semanas para obterem êxito. As Tabelas a seguir listam os momentos de dipolo calculados, em debye, bem como os pontos de mínimo para cada estado investigado que aparecem destacados a seguir, em negrito.

Tabela 18. Resultados do cálculo CASSCF(22,16) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,73864538	2,162
2,85	-1435,74252001	2,349
2,90	-1435,74514959	2,519
2,95	-1435,74670970	2,673
<b>3,00</b>	<b>-1435,74736019</b>	<b>2,809</b>
3,05	-1435,74724628	2,929
3,10	-1435,74649981	3,033
3,20	-1435,74357805	3,187
3,25	-1435,74161342	3,236
3,30	-1435,73944293	3,263
3,35	-1435,73716483	3,262
3,40	-1435,73490358	3,212

Tabela 19. Resultados do cálculo CASSCF(22,16) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,72751112	2,721
2,90	-1435,74197763	2,700
3,00	-1435,74785356	2,876
<b>3,10</b>	<b>-1435,75007618</b>	---
3,20	-1435,74956744	3,151
3,30	-1435,74696021	3,277
3,40	-1435,74293578	3,400

Figura 4. Gráfico CASSCF(22,16) para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$ .

Como pode ser observado no gráfico anterior o estado  $^1\Sigma^+$  não apresenta a mais baixa energia sendo superado pelo estado  $^5\Delta$  entre os dois estados investigados. A diferença de energia entre os estados e a sua distância internuclear de equilíbrio são apresentadas nas Tabelas 20 e 21 que seguem. Neste nível de CASSCF os estados  $^3\Sigma^-$  e  $^3\Pi$  não foram investigados levando-se em consideração que estes são estados de energia mais alta, isto pode ser justificado pelo intenso

consumo computacional e de tempo. O estado  $^1\Sigma^+$  na distância de 3,15 u.a. apresentou uma mudança de estado, resultando em um valor de energia que não pôde ser aproveitado.

Tabela 20. Diferença de energia entre os estados - CASSCF(22,16).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	-0,00272	-0,074

Tabela 21. Distância de equilíbrio dos estados - CASSCF(22,16).

Estado eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	3,014
$^5\Delta$	3,127

A seguir podem ser observados os caracteres das funções para os dois estados.

#### 4.3.1 Funções de onda - CASSCF(22,16)

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$|^1\Sigma^+ > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\ 0,22 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,22 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$|^5\Delta > \approx 0,88 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,17 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,16 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^1 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots$$

Comparando-se os caracteres de funções de onda entre os três níveis de CASSCF pode-se observar que o caráter da função de onda do estado singlete, permanece inalterado em termos de suas configurações e coeficientes. Onde sua configuração de maior participação na função de onda sempre corresponde a cerca de 70% da total. No entanto, a função para o estado quinteto se altera significativamente. Em particular, como observado anteriormente par os dois níveis iniciais de CASSCF as configurações ocorrem em pares. Enquanto que neste último, uma configuração delta representa cerca de 77 % da função de onda, indicando não mais um caráter multiconfiguracional a exemplo do ocorrido nos dois níveis de CASSCF apresentados anteriormente.

Para o cálculo CASSCF em nível (22,16), o consumo computacional é muito mais intenso e os tempos de cálculo são muito maiores: cada *job* gastava aproximadamente de quatro dias (para o singlete) a duas semanas (para o quinteto) em comparação com as 4 horas usadas nos cálculos CASSCF(22,15).

Os estados  $^3\Pi$  e  $^3\Sigma^-$  apresentaram uma enorme dificuldade para sua convergência (devido ao intenso cruzamento de estados), e portanto foram forçosamente abandonados. Este nível foi investigado tendo em vista os resultados de Tanaka [4], que apresentam o estado  $^1\Sigma^+$  como o estado de mais baixa energia, no entanto o estado  $^5\Delta$  observado nesta referência foi o que apresentou a mais baixa energia na etapa MRSDCI, que até então não vinha sendo obtido no método CASSCF neste trabalho. Com este nível de CASSCF(22,16) pode-se observar que o estado  $^5\Delta$  é cerca de 0,0027 u.a.  $\equiv$  0,07 eV mais baixo que o  $^1\Sigma^+$ , em concordância com a proposta de estado fundamental de Andrews [3]. O cruzamento de estado se revela na distância de equilíbrio do  $^1\Sigma^+$  que é de 3,0 u.a. Muito embora o resultado discorde da proposta de Tanaka [4] para o estado fundamental que é o  $^1\Sigma^+$ , ambas as curvas de potencial obtidas são similares às obtidas pelo cálculo MRSDCI empregado por Tanaka.

A distância de equilíbrio do estado  $^1\Sigma^+$  manteve-se para os três níveis de CASSCF em 3,00 u.a., enquanto que para o estado  $^5\Delta$  a mesma foi igual apenas para os níveis CASSCF(22,15) e CASSCF(22,16) em 3,10 u.a., já que no CASSCF(22,14) foi de 3,15 u.a., sugerindo que os cálculos, com o aumento do espaço ativo tendem a fornecer resultados mais consistentes, uma vez que a distância internuclear de equilíbrio vai diminuindo.

A seguir, no capítulo V são apresentados e discutidos os resultados da etapa MRSDCI tendo como referência a etapa CASSCF.

## Capítulo V

### 5. Resultados MRSDCI

Uma alternativa de recuperação da energia de correlação é o CI de segunda ordem que se apresenta, em geral, associado à estimativa da correção de Davidson.

Este nível de cálculo utiliza o CASSCF como referência, e então as excitações simples e duplas são levadas em consideração efetuando-se a otimização dos coeficientes CI apenas. Com os orbitais já otimizados na etapa CASSCF o CI de segunda ordem inclui um novo espaço ativo, em geral ampliado. Com a referência CASSCF(22,14) é possível ampliar este espaço ativo em apenas três orbitais externos, atendendo aos atuais recursos computacionais (nesta etapa os orbitais de caroço são 6, com 14 orbitais ativos e 3 externos). Para o caso do CASSCF(22,15) a inclusão máxima permitida é de apenas um orbital, além dos mesmos 6 orbitais de caroço e 15 ativos. Portanto, sobre o CASSCF(22,16) não é possível ampliar seu espaço ativo com outros orbitais externos, pois é um cálculo proibitivo com os atuais recursos computacionais. Foi então baseado nestes níveis de CASSCF que o FSOCI (CI de segunda ordem) foi efetuado.

A seguir os resultados obtidos na etapa MRSDCI são apresentados, iniciando-se pela escolha do número de orbitais externos, que limita o espaço virtual.

#### 5.1. Escolha dos orbitais externos

Nesta etapa foi considerado o método CASSCF com seus orbitais otimizados, sendo que o espaço ativo foi ampliado com a inclusão dos orbitais externos. Conforme apresentado na Tabela 22, a seguir, que mostra o nível de CASSCF utilizado e o número de orbitais de caroço, externos, ativos além do número total de orbitais envolvido nesta etapa do cálculo, sendo que sempre respeitando o limite de *performance* dos atuais recursos computacionais.

Tabela 22. Comparação entre os diferentes níveis de CASSCF e orbitais externos incluídos na etapa MRSDCI e MRSDCI+Q.

CASSCF	Orbitais de caroço	Orbitais Ativos	Orbitais externos	Número total de orbitais
(22,14)	6	14	3	23
(22,15)	6	15	1	22
(22,14)	10	9	50	69

## 5.2. Curvas de potencial - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14)

Para este nível de MRSDCI foi adotado um caroço de 6 orbitais, enquanto que os orbitais ativos totalizaram 14 orbitais, com a inclusão de mais 3 orbitais externos, incluindo assim dois orbitais  $5\pi$ , além de um orbital  $11\sigma$ . Estes podem ser inspecionados no arquivo de saída do estado  $^1\Sigma^+$ .

O número de configurações utilizado nesta etapa atingiu um total de 3928327 CSF's, sendo que destas 33168 são as configurações de referência obtidas na etapa CASSCF(22,14), 273378 correspondem as excitações simples  $\alpha$  e em igual número de excitações simples  $\beta$ . As excitações duplas do tipo  $\alpha$  e do tipo  $\beta$  totalizam 546560, enquanto que as excitações simples  $\alpha + \beta$  associadas totalizam 2255283 CSF's. O número total de configurações para os outros estados investigados  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$  são respectivamente, 3926974, 1372407 e 3928327.

A seguir nas Tabelas 23 a 26 são listados os resultados dos cálculos MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) que incluiu três orbitais externos, fornecendo as distâncias, suas respectivas energias e seus momentos de dipolo. Na sequência os mesmos resultados podem ser apreciados em conjunto no gráfico da Figura 5. Sendo que, nestas Tabelas podem ser observados os pontos de mínimo para cada estado destacado, em negrito.

Tabela 23. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71734898	1,798
2,85	-1435,72042018	1,975
2,90	-1435,72229801	2,133
2,95	-1435,72316508	2,274
<b>3,00</b>	<b>-1435,72318527</b>	<b>2,398</b>
3,05	-1435,72250643	2,505
3,10	-1435,72126461	2,597
3,15	-1435,71958366	2,671
3,20	-1435,71757689	2,728
3,25	-1435,71535214	2,766
3,30	-1435,71301089	2,783
3,35	-1435,71065266	2,774

Tabela 24. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Pi$ .

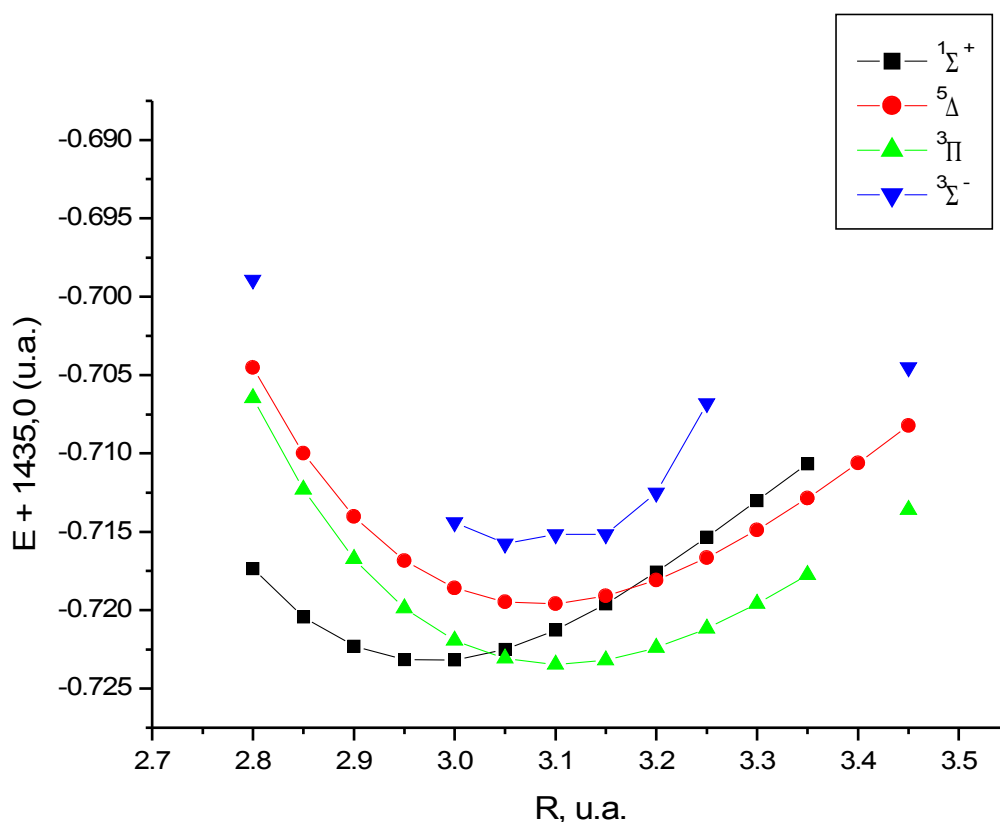
R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,70645247	1,955
2,85	-1435,71232162	2,106
2,90	-1435,71672755	2,242
2,95	-1435,71987211	2,365
3,00	-1435,72193740	2,474
3,05	-1435,72308590	2,570
<b>3,10</b>	<b>-1435,72346209</b>	<b>2,652</b>
3,15	-1435,72319577	2,722
3,20	-1435,72239901	2,779
3,25	-1435,72117211	2,824
3,30	-1435,71960178	2,855
3,35	-1435,71776713	2,869
3,45	-1435,71359787	2,824

Tabela 25. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,70453225	1,798
2,85	-1435,70999953	1,975
2,90	-1435,71403455	2,133
2,95	-1435,71684148	2,274
3,00	-1435,71859955	2,398
3,05	-1435,71947034	2,505
<b>3,10</b>	<b>-1435,71959471</b>	<b>2,597</b>
3,15	-1435,71909733	2,671
3,20	-1435,71808647	2,728
3,25	-1435,71665791	2,766
3,30	-1435,71489175	2,783
3,35	-1435,71285907	2,774
3,40	-1435,71061792	2,403
3,45	-1435,70821774	2,354

Tabela 26. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Sigma^-$ .

R (u.a.)	E (u.a.)
2,80	-1435,69892604
3,00	-1435,71437978
<b>3,05</b>	<b>-1435,71576033</b>
3,10	-1435,71515361
3,15	-1435,71515491
3,20	-1435,71249158
3,25	-1435,70679665
3,45	-1435,70449976

Figura 5. Gráfico MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ .

Como pode ser observado na Figura 5, neste nível de cálculo o estado  $^3\Pi$  apresenta a mais baixa energia entre os quatro estados investigados. Este resultado foi obtido através da inclusão de três orbitais externos (os dois  $5\pi$  mais um orbital  $11\sigma$ ). Para este espaço ativo não eram esperados problemas de convergência por quebra de simetria. Entretanto, para o estado  $^3\Sigma^-$  foi obtida uma curva muito irregular: a referência obtida na etapa CASSCF já apresentava os problemas de convergência citados na página 22. Nas Tabelas 27 e 28 a seguir, são apresentadas as diferenças de energia para os estados e as respectivas distâncias internucleares de equilíbrio.



Tabela 27. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	-0,00028	-0,008
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	0,00359	0,097
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,00742	0,201
$^3\Pi \rightarrow ^5\Delta$	0,00387	0,105
$^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,00770	0,209
$^5\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,00383	0,104

Tabela 28. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).

Estado eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	2,973
$^3\Pi$	3,103
$^5\Delta$	3,084
$^3\Sigma^-$	3,042

### 5.2.1. Funções de onda - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14)

São apresentados a seguir os caracteres das funções de onda para os quatro estados estudados, em termos das configurações de maior coeficiente de cada estado. Onde as contribuições das vinte primeiras configurações constituem cerca de 80% da função de onda.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$\begin{aligned}
 |^1\Sigma^+ > \approx & 0,82 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\
 & 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\
 & 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +
 \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$\begin{aligned}
 |^3\Pi > \approx & 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\
 & 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\
 & 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\
 & 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots
 \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  ${}^5\Delta$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |{}^5\Delta > &\approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ &0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ &0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ &0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^1 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  ${}^3\Sigma^-$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |{}^3\Sigma^- > &\approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ &0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ &0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ &0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \dots \end{aligned}$$

Como pode ser observado, todas as configurações dos estados  ${}^3\Pi$  e  ${}^3\Sigma^-$  ocorrem em pares (exatamente como observado para os cálculos dos três níveis de CASSCF), onde as variações ocorrem apenas no spin  $\alpha$  e  $\beta$  dos elétrons que se encontram desemparelhados. Portanto, a exemplo do exposto anterior seus coeficientes apresentam igual valor. Enquanto que, para os estados  ${}^1\Sigma^+$  e  ${}^5\Delta$  seus caracteres apresentam-se com uma configuração predominante na função de onda, correspondendo a cerca de 67 % e 69 %, respectivamente.

A observação mais geral em relação a estas curvas de potencial é de que a energia do estado  ${}^1\Sigma^+$  abaixou consideravelmente. Entretanto, o estado  ${}^3\Pi$  apresenta uma energia mais baixa, contrariando o observado no CASSCF(22,14) e CASSCF(22,15), seguido pelo  ${}^1\Sigma^+$  onde a diferença é muito pequena. A curva de potencial para o estado  ${}^3\Sigma^-$  apresenta-se deformada, sugerindo alguma contaminação. Mesmo assim, decidiu-se apresentar estes resultados para comparação com os outros estados de baixa energia. No caso das outras curvas, podem-se observar os cruzamentos dos estados  ${}^1\Sigma^+$  com o  ${}^5\Delta$  por volta de 3,15 u.a., e do  ${}^1\Sigma^+$  com o  ${}^3\Pi$  por volta de 3,05 u.a.

### 5.3. Curvas de potencial - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15)

Para este nível de cálculo foram congelados 6 orbitais no caroço, foram incluídos 15 orbitais ativos e mais um externo, onde o último orbital ativo é o  $5\pi$ , sem chance de quebra de simetria, portanto. O número total de configurações para o estado  ${}^1\Sigma^+$  foi de 4770434, onde a referência contribuiu com 466685, as excitações simples  $\alpha$  e  $\beta$  que ocorreram em igual número foram de 1023827, não foram incluídas excitações duplas (pois, atinge o limite de *performance*) e as excitações simples  $\alpha$  e  $\beta$  associadas totalizaram 2256095. O número total de configurações para os outros estados investigados  ${}^3\Pi$ ,  ${}^5\Delta$  e  ${}^3\Sigma^-$  são respectivamente, 4769856, 1601050 e 4770434.

A seguir nas Tabelas 29 a 32 são listados os resultados dos cálculos MRSDCI sobre o CASSCF(22,15). Onde são apresentados em destaque os valores de menor energia para cada um dos estados investigados. Na sequência os mesmos resultados podem ser apreciados em conjunto no gráfico da Figura 6.

Tabela 29. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,72300822	1,959
2,85	-1435,72655327	2,149
2,90	-1435,72889103	2,321
2,95	-1435,73019811	2,476
<b>3,00</b>	<b>-1435,73063386</b>	<b>2,613</b>
3,05	-1435,73034455	2,732
3,10	-1435,72946070	2,834
3,15	-1435,72810175	2,918
3,20	-1435,72637517	2,985
3,25	-1435,72437938	3,032
3,30	-1435,72220328	3,058
3,35	-1435,71992912	3,060
3,40	-1435,71763304	3,035
3,45	-1435,71538731	2,977

Tabela 30. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^3\Pi$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71112353	2,035
2,90	-1435,72216083	2,338
3,00	-1435,72803844	2,586
<b>3,10</b>	<b>-1435,73008096</b>	<b>2,780</b>
3,30	-1435,72970048	3,146
3,40	-1435,72613173	3,196

Neste nível de cálculo, é importante salientar que os *jobs* levam cerca de uma semana, desde que seus orbitais iniciais estejam já otimizados. Isso então leva a uma escassez de pontos para as curvas de potencial.

Tabela 31. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^5\Delta$ .

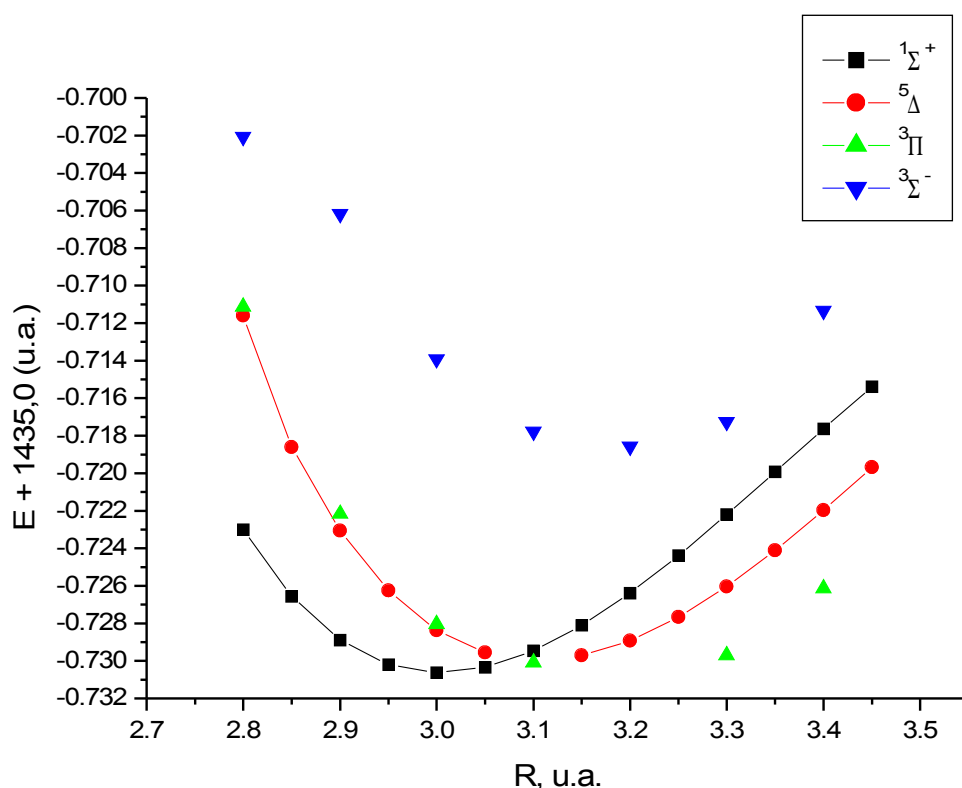
R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71159704	2,365
2,85	-1435,71860241	2,430
2,90	-1435,72305245	2,522
2,95	-1435,72624471	2,609
3,00	-1435,72836072	2,690
3,05	-1435,72955287	2,766
<b>3,15</b>	<b>-1435,72971418</b>	<b>2,911</b>
3,20	-1435,72893315	2,984
3,25	-1435,72766197	3,046
3,30	-1435,72603447	3,131
3,35	-1435,72410509	3,185
3,40	-1435,72195991	3,242
3,45	-1435,71968681	3,304

Tabela 32. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^3\Sigma^-$ .

R (u.a.)	E (u.a.)
2,80	-1435,70206736
2,90	-1435,70617563
3,00	-1435,71390833
3,10	-1435,71777414
<b>3,20</b>	<b>-1435,71856230</b>
3,30	-1435,71724498
3,40	-1435,71133493

Os momentos de dipolo não são apresentados por que o *job* não foi completado, como relatado na página 27. Entretanto, como as etapas anteriores foram efetuadas com êxito seus valores constam nas Tabelas e nas Figuras.

Figura 6. Gráfico MRSDCI sobre o CASSCF(22,15) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ .



Como pode ser observado na Figura 6, o estado  $^1\Sigma^+$ , a exemplo do CASSCF(22,14) e CASSCF(22,15), apresenta a mais baixa energia entre os quatro estados investigados. Muito embora, o estado  $^3\Pi$  apresente uma energia muito próxima e a energia da distância 3,20 u.a. não tenha sido determinada. Entre os estados observados é importante perceber que o estado  $^3\Pi$  diminuiu sua energia em relação aos estados  $^5\Delta$  e  $^1\Sigma^+$ , tendo em vista a realização da etapa MRSDCI tendo como referência a etapa CASSCF apresentado anteriormente, na página 27. A seguir, são apresentadas as diferenças de energia entre os estados na Tabela 33 e a distância internuclear de equilíbrio para cada um dos estados investigados na Tabela 34.

**Tabela 33. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).**

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	0,00055	0,015
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	0,00108	0,029
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,01207	0,327
$^3\Pi \rightarrow ^5\Delta$	0,00053	0,014
$^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,01152	0,312
$^5\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$	0,00053	0,014

Tabela 34. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).

Estado Eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	3,000
$^3\Pi$	3,157
$^5\Delta$	3,100
$^3\Sigma^-$	3,185

### 5.3.1. Funções de onda - MRSDCI sobre o CASSCF(22,15)

São apresentados a seguir os caracteres das funções de onda para os quatro estados estudados, em termos das configurações de maior coeficiente de cada estado. Onde as contribuições das vinte primeiras configurações constituem cerca de 80% da função de onda.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$| ^1\Sigma^+ > \approx 0,82 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$| ^3\Pi > \approx 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$| ^5\Delta > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^1 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Sigma^-$  tem caráter:

$$| ^3\Sigma^- > \approx 0,53 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,53 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,16 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,16 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^1 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots$$

Novamente os caracteres das funções de onda dos quatro estados praticamente repetiram-se no sentido de que as suas configurações de maior peso ocorreram em pares para os estados  $^3\Sigma^-$  e  $^3\Pi$ . A exemplo do observado anteriormente os estados  $^3\Sigma^-$ ,  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$  apresentam um forte caráter multiconfiguracional.

Como pode ser inspecionado nos resultados anteriormente apresentados, o estado  $^1\Sigma^+$  apresenta-se novamente com a mais baixa energia entre todos os estados. Entretanto, as curvas dos estados  $^5\Delta$  e  $^3\Pi$  aparecem com seus valores muito próximos em energia, até cerca de 3,10 u.a. onde muito embora, a curva do estado  $^3\Pi$  parece apresentar algum contaminante ou cruzamento de estado, especialmente na distância de 3,20 u.a., pois, o cálculo neste ponto não convergiu em diversas tentativas. O estado  $^3\Pi$  apresenta uma energia mais baixa em relação ao  $^5\Delta$  a partir de 3,10 u.a. onde ocorre o cruzamento dos referidos estados com o  $^1\Sigma^+$ . Enquanto que, o último estado investigado o  $^3\Sigma^-$ , como em outros cálculos aparece com a mais alta energia. Muito embora, este último apresente neste nível de cálculo uma curva de potencial que não tem caráter repulsivo, como nas etapas anteriores. A apresentação dos valores de energia para este estado revela um cruzamento de estados nas distâncias de 2,80 u.a. e 2,90 u.a.

#### 5.4. Curvas de potencial - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14)

Com o objetivo de minimizar ao máximo a energia, uma alternativa foi utilizar como referência a etapa CASSCF(22,14) e aumentar seu caroço na etapa MRSDCI para 10 orbitais, além de reduzir o espaço ativo para 9 orbitais, a etapa MRSDCI pode ser efetuada com 50 orbitais externos, que é o atual limite de *performance*. Estes cálculos foram efetuados apenas para os estados que apresentam a maior chance de serem o estado fundamental, neste caso  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ . Nesta etapa o número total de configurações para o estado  $^1\Sigma^+$  foi de 7270808, sendo que destas configurações 328 são da referência, 37808 são das excitações simples  $\alpha$  e em igual número excitações  $\beta$ , 1389288 são as excitações duplas  $\alpha$  e  $\beta$  que ocorrem em igual quantidade, além das excitações simples  $\alpha + \beta$  associadas que foram 4416288. As configurações envolvidas para os outros estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$  foram respectivamente, 7263912 e 2141550. Um cálculo maior não pode ser realizado, pois estes encontram-se no limite de *performance*.

A seguir, nas Tabelas 35 a 37 são listados os resultados dos cálculos MRSDCI sobre o CASSCF(22,14), com os resultados de menor energia assinalados. Na seqüência os mesmos resultados podem ser apreciados em conjunto no gráfico da Figura 7.

Tabela 35. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1436,00766182	2,336
2,90	-1436,01432820	2,749
<b>3,00</b>	<b>-1436,01640763</b>	<b>3,091</b>
3,10	-1436,01518110	3,366
3,20	-1436,01195025	3,576
3,30	-1436,00747975	3,726
3,40	-1436,00207405	3,810

Tabela 36. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Pi$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,98839927	2,878
2,90	-1435,99817858	3,042
3,00	-1436,00319890	3,278
<b>3,10</b>	<b>-1436,00399411</b>	<b>3,504</b>
3,20	-1436,00196831	3,690
3,30	-1435,99823404	3,820
3,40	-1435,98839927	3,874

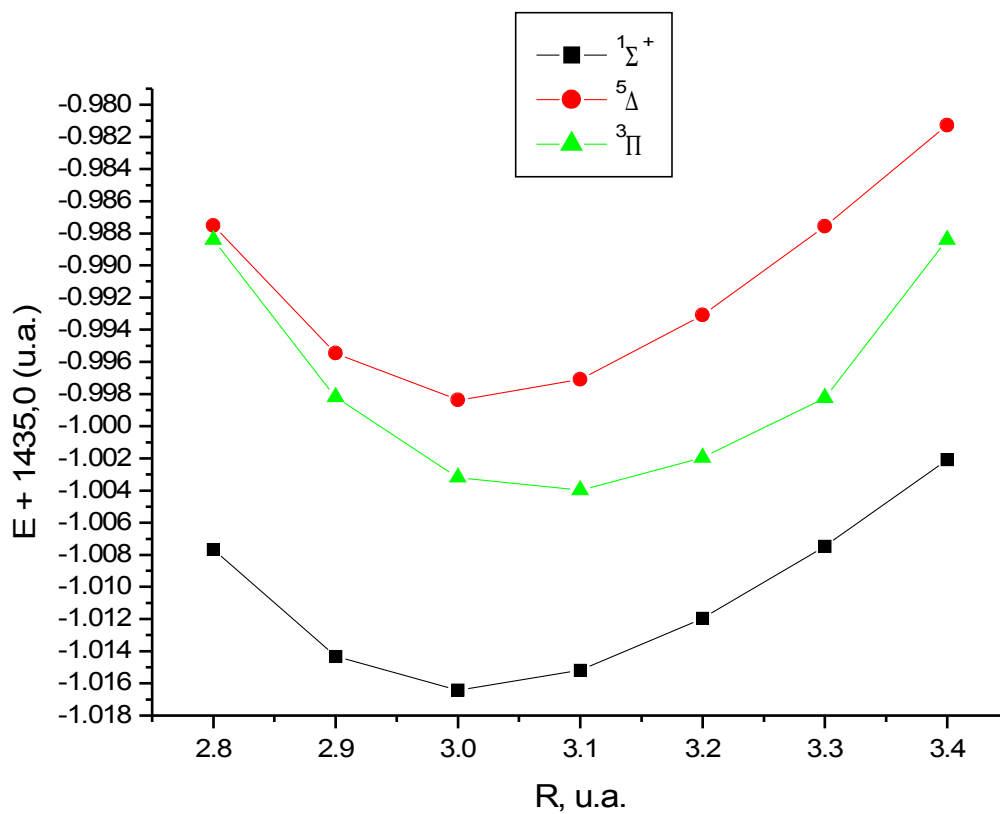
Tabela 37. Resultados do cálculo MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,98751094	2,562
2,90	-1435,99547194	2,792
<b>3,00</b>	<b>-1435,99836223</b>	<b>3,001</b>
3,10	-1435,99707990	3,194
3,20	-1435,99309340	3,378
3,30	-1435,98757620	3,556
3,40	-1435,98128082	3,730

Como listado na Tabela 22 (página 34), nesta etapa o total de orbitais utilizados foi de 69 (10 de caroço, 9 ativos e 50 externos). Este foi o maior espaço variacional usado neste trabalho.



Figura 7. Gráfico MRSDCI sobre o CASSCF(22,14) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ .



Como pôde ser observado no gráfico anterior, o estado  $^1\Sigma^+$  apresenta novamente a mais baixa energia entre os estados investigados. É importante notar que para este método foi observada a mesma ordem de estados em relação ao CASSCF(22,14) apresentado anteriormente, na página 22. Nas Tabelas 38 e 39 estão listadas as diferenças de energia entre os estados, bem como podem ser inspecionadas as distâncias internucleares de equilíbrio para cada um dos estados.

Tabela 38. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	0,01241	0,336
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	0,01805	0,498
$^3\Pi \rightarrow ^5\Delta$	0,00563	0,153

Tabela 39. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14).

Estado eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	3,007
$^3\Pi$	3,078
$^5\Delta$	3,011

#### 5.4.1. Funções de onda - MRSDCI sobre o CASSCF(22,14)

São apresentados a seguir, os caracteres das funções de onda para os três estados estudados, listados em função das configurações de maior coeficiente para cada um dos estados. Onde as contribuições das vinte primeiras configurações constituem novamente cerca de 80% da função de onda.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$\begin{aligned}
 |^1\Sigma^+ > &\approx 0,82 | \dots 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\
 &0,23 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\
 &0,23 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +
 \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$\begin{aligned}
 |^3\Pi > &\approx 0,59 | \dots 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\
 &0,59 | \dots 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\
 &0,16 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\
 &0,16 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots
 \end{aligned}$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$\begin{aligned}
 |^5\Delta > &\approx 0,87 | \dots 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\
 &0,18 | \dots 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\
 &0,18 | \dots 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\
 &0,14 | \dots 1\delta^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots
 \end{aligned}$$

Como pode ser observado, todas as configurações dos estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$  ocorrem mais uma vez em pares, contendo variações apenas no spin  $\alpha$  e  $\beta$  dos elétrons desemparelhados. Portanto, seus coeficientes apresentam igual valor. Enquanto que, para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$  as configurações de maior coeficiente representam cerca de 67 % e 76 % de suas funções de onda totais, respectivamente. Este resultado indica uma diminuição no caráter multiconfiguracional que anteriormente foi observado em outros níveis e etapas do presente projeto. Novamente, o estado  $^1\Sigma^+$  apresenta a mais baixa energia seguido pelo  $^3\Pi$  e depois o  $^5\Delta$ . Como o número de orbitais externos é muito maior em relação aos outros cálculos sua energia é mais baixa, pode-se observar que não houve cruzamentos de estados, e que esta é a melhor descrição para os estados

especialmente para o  $^5\Delta$ , pois sua distância de equilíbrio é a menor entre todas as etapas dos cálculos.

### 5.5. Curvas de potencial - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14)

A seguir nas Tabelas 40 a 43 são listados os resultados dos cálculos MRSDCI+Q, que corresponde a uma estimativa da inclusão das excitações quádruplas sobre o CASSCF(22,14) que incluiu 6 orbitais de caroço mais 14 ativos e 3 externos. Os pontos de menor energia estão destacados. Nesta etapa o número de CSF's é igual ao da etapa MRSDCI, anterior. Os resultados estão em conjunto na Figura 8.

Tabela 40. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71791769	1,798
2,85	-1435,72096143	1,975
2,90	-1435,72281466	2,133
2,95	-1435,72366029	2,274
<b>3,00</b>	<b>-1435,72366225</b>	<b>2,398</b>
3,05	-1435,72296840	2,505
3,10	-1435,72171490	2,597
3,15	-1435,72002571	2,671
3,20	-1435,71801439	2,728
3,25	-1435,71578924	2,766
3,30	-1435,71345246	2,783
3,35	-1435,71110481	2,774

Tabela 41. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Pi$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,70826286	1,955
2,85	-1435,71407912	2,106
2,90	-1435,71843173	2,242
2,95	-1435,72152296	2,365
3,00	-1435,72353573	2,474
3,05	-1435,72463314	2,570
<b>3,10</b>	<b>-1435,72496009</b>	<b>2,652</b>
3,15	-1435,72464721	2,722
3,20	-1435,72380651	2,779
3,25	-1435,72253818	2,824
3,30	-1435,72092796	2,855
3,35	-1435,71905363	2,869
3,45	-1435,69988307	2,824

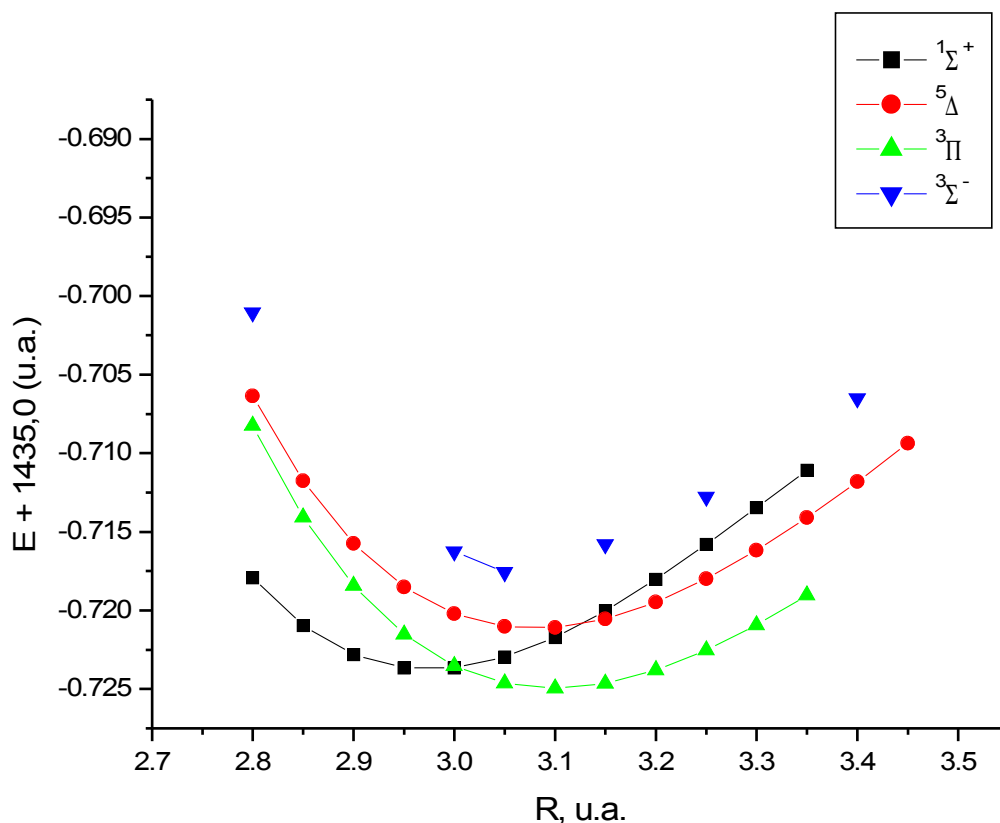
Tabela 42. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,70635555	1,798
2,85	-1435,71177422	1,975
2,90	-1435,71575803	2,133
2,95	-1435,71851165	2,274
3,00	-1435,72021477	2,398
3,05	-1435,72102964	2,505
<b>3,10</b>	<b>-1435,72109774</b>	<b>2,597</b>
3,15	-1435,72054431	2,671
3,20	-1435,71947822	2,728
3,25	-1435,71799589	2,766
3,30	-1435,71617771	2,783
3,35	-1435,71409535	2,774
3,40	-1435,71180729	2,403
3,45	-1435,70936335	2,354

Tabela 43. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Sigma^-$ .

R (u.a.)	E (u.a.)
2,80	-1435,70103431
3,00	-1435,71625422
3,05	-1435,71756747
3,10	-1435,71579136
<b>3,15</b>	<b>-1435,71579262</b>
3,20	-1435,71310905
3,25	-1435,71276445
3,45	-1435,70520069

Figura 8. Gráfico MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para os estados  $1\Sigma^+$ ,  $3\Pi$ ,  $5\Delta$  e  $3\Sigma^-$ .



Como pode ser observado no gráfico anterior o estado  $3\Pi$  apresenta a mais baixa energia entre os estados investigados, muito embora a diferença entre este estado e o estado  $1\Sigma^+$  tenha aumentado, pode ser comparado ao resultado da etapa MRSDCI apresentado anteriormente, na Tabela 27 da página 38. A ordem de energia dos estados é a mesma em relação ao referido resultado anterior, na página 37. A exemplo dos resultados anteriores, a diferença de energia e a distância de equilíbrio para cada estado apresentam-se listadas nas Tabelas 44 e 45, respectivamente.

Tabela 44. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$1\Sigma^+ \rightarrow 3\Pi$	-0,00130	-0,035
$1\Sigma^+ \rightarrow 5\Delta$	0,00312	0,085
$1\Sigma^+ \rightarrow 3\Sigma^-$	0,00609	0,165
$3\Pi \rightarrow 5\Delta$	0,00440	0,119
$3\Pi \rightarrow 3\Sigma^-$	0,00739	0,200
$5\Delta \rightarrow 3\Sigma^-$	0,00298	0,081

Tabela 45. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).

Estado eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	2,972
$^3\Pi$	3,100
$^5\Delta$	3,080
$^3\Sigma^-$	3,053

### 5.5.1. Funções de onda - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14)

São apresentados a seguir os caracteres das funções de onda para os quatro estados, em termos de configurações predominantes de cada estado. As contribuições das vinte primeiras configurações constituem cerca de 80% da função de onda.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$| ^1\Sigma^+ > \approx 0,82 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$| ^3\Pi > \approx 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$| ^5\Delta > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^1 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Sigma^-$  tem caráter:

$$| ^3\Sigma^- > \approx 0,33 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,33 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^3 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,33 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,33 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots$$

Todas as configurações dos estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$  ocorrem em pares, contendo variações apenas no spin  $\alpha$  e  $\beta$  dos elétrons desemparelhados (Por isso seus coeficientes apresentam igual valor). Para os outros dois estados uma configuração é predominante na função de onda, representando 67% e 69% para os respectivos

estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$ , indicando um menor caráter multiconfiguracional dos mesmos. Neste nível o estado  $^3\Pi$  é o mais baixo em energia, cruzando com o estado  $^1\Sigma^+$  por volta de 3,00 u.a., enquanto que os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$  se cruzam por volta de 3,15 u.a.

### 5.6. Curvas de potencial - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15)

A seguir nas Tabelas 46 a 49, são listados os resultados dos cálculos MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) com apenas um orbital externo. Os mínimos de energia para cada estado se encontram em negrito. Nesta etapa, o número de CSF's é igual ao da etapa MRSDCI. Na sequência os mesmos estão em conjunto na Figura 9.

Tabela 46. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,72305978	1,959
2,85	-1435,72660131	2,149
2,90	-1435,72893635	2,321
2,95	-1435,73024146	2,476
<b>3,00</b>	<b>-1435,73067591</b>	<b>2,613</b>
3,05	-1435,73038601	2,732
3,10	-1435,72950223	2,834
3,15	-1435,72814403	2,918
3,20	-1435,72641893	2,985
3,25	-1435,72442542	3,032
3,30	-1435,72225251	3,058
3,35	-1435,71998261	3,060
3,40	-1435,71769210	3,035
3,45	-1435,71545360	2,977

Tabela 47. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^3\Pi$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71174559	2,035
2,90	-1435,72275196	2,338
3,00	-1435,72860116	2,586
<b>3,10</b>	<b>-1435,73061633</b>	<b>2,780</b>
3,20	-1435,72982860	2,915
3,30	-1435,72975645	3,146
3,40	-1435,72618909	3,196

Tabela 48. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1435,71186209	2,365
2,85	-1435,71894118	2,430
2,90	-1435,72338271	2,522
2,95	-1435,72656601	2,609
3,00	-1435,72867297	2,690
3,05	-1435,72985601	2,766
<b>3,15</b>	<b>-1435,72999957</b>	<b>2,911</b>
3,20	-1435,72920956	2,984
3,25	-1435,72793189	3,046
3,30	-1435,72629484	3,131
3,35	-1435,72436261	3,185
3,40	-1435,72221768	3,242
3,45	-1435,71993311	3,304

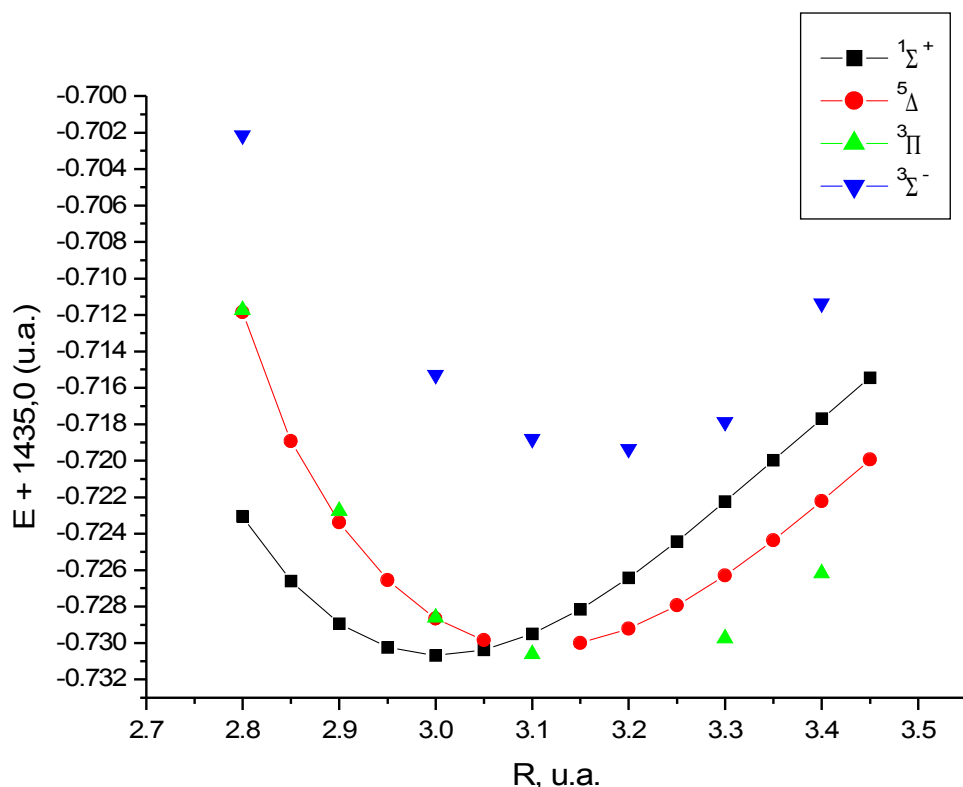
Tabela 49. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para o estado  $^3\Sigma^-$ .

R (u.a.)	E (u.a.)
2,80	-1435,70214141
3,00	-1435,71529250
3,10	-1435,71878898
3,20	<b>-1435,71934734</b>
3,30	-1435,71786958
3,40	-1435,71137193

O ponto 2,90 u.a. para o estado  $^3\Sigma^-$  não convergiu, depois de inúmeras tentativas com variações dos orbitais iniciais este foi excluído.



Figura 9. Gráfico MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15) para os estados  $1\Sigma^+$ ,  $3\Pi$ ,  $5\Delta$  e  $3\Sigma^-$ .



Como pode ser observado no gráfico anterior o estado  $1\Sigma^+$  apresenta a mais baixa energia entre os quatro estados investigados. Muito embora, o estado  $3\Pi$  apresente-se com uma energia muito parecida e o ponto na distância de 3,20 u.a. não tenha convergido seu mínimo é superior ao do estado  $1\Sigma^+$ . É importante perceber que para esta etapa a ordem de energia dos estados continua preservada em relação ao resultado da etapa MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,15) anteriormente apresentado, na página 42. As diferenças de energia e as distâncias internucleares de equilíbrio, variável para cada estado investigado, podem ser observadas nas seguintes Tabelas 50 e 51.

Tabela 50. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$1\Sigma^+ \rightarrow 3\Pi$	0,00009	0,002
$1\Sigma^+ \rightarrow 5\Delta$	0,00059	0,016
$1\Sigma^+ \rightarrow 3\Sigma^-$	0,01133	0,307
$3\Pi \rightarrow 5\Delta$	0,00062	0,017
$3\Pi \rightarrow 3\Sigma^-$	0,01127	0,306
$5\Delta \rightarrow 3\Sigma^-$	0,01065	0,289

Tabela 51. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15).

Estado Eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	2,999
$^3\Pi$	3,117
$^5\Delta$	3,099
$^3\Sigma^-$	3,195

### 5.6.1. Funções de onda - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,15)

São apresentados a seguir, os caracteres das funções de onda para os quatro estados estudados, em função das configurações de maior coeficiente de cada estado. Onde novamente as contribuições das vinte primeiras configurações constituem cerca de 80% da função de onda.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$| ^1\Sigma^+ > \approx 0,82 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$| ^3\Pi > \approx 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,57 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,15 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$| ^5\Delta > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^1 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^2 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Sigma^-$  tem caráter:

$$| ^3\Sigma^- > \approx 0,83 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,21 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^3 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,14 | \dots 2\pi^4 7\sigma^2 8\sigma^2 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^2 > + \dots$$

Como acima observado os caracteres das funções de onda para os estados investigados apresentam as mesmas características de outros níveis de cálculo. Onde a configuração de maior importância apresenta-se a mesma e no caso dos estados  $^3\Pi$  e  $^3\Sigma^-$  ocorrem em pares. Entretanto, para os estados  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$  uma configuração apenas com cerca de 69 % 67 %, respectivamente, predomina na

função de onda total. Dentre todos os níveis e etapas de cálculos realizados no presente projeto este é o que apresenta o menor caráter multiconfiguracional para os quatro estados investigados.

Esta etapa revela mais uma vez o estado  $^1\Sigma^+$  como o de mais baixa energia, seguido pelo  $^3\Pi$  e depois  $^5\Delta$ , onde suas curvas apresentam-se muito próximas em energia. O estado  $^3\Sigma^-$  apresenta um provável contaminante ou cruzamento de estado por volta de 3,40 u.a.

### 5.7. Curvas de potencial - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14)

Nesta etapa o espaço foi constituído por 10 orbitais de caroço, 9 orbitais ativos e mais 50 externos. Anteriormente foram apresentados os números de configurações envolvidas neste cálculo. A seguir nas Tabelas 52 a 54 são listados os resultados dos cálculos MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14). Onde nas mesmas, as energias mais baixas para cada um dos estados aparecem indicadas, em negrito. Na seqüência os mesmos resultados podem ser apreciados em conjunto na Figura 10.

Tabela 52. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^1\Sigma^+$ .

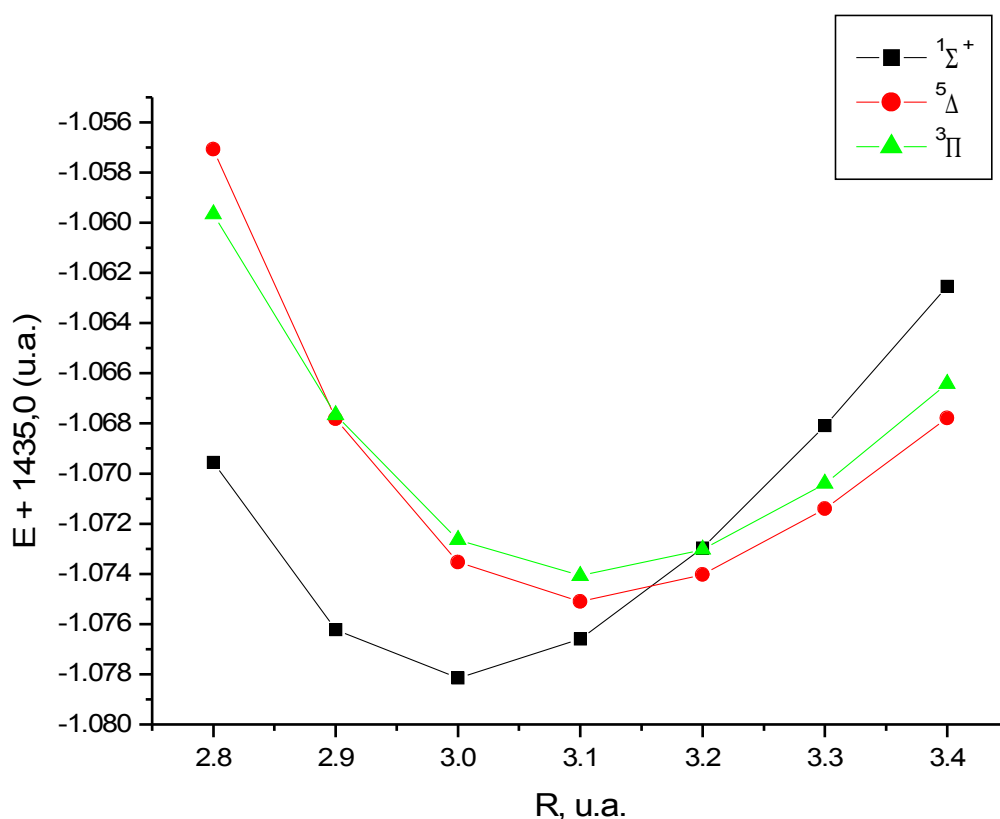
R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1436,06955853	2,336
2,90	-1436,07622958	2,749
<b>3,00</b>	<b>-1436,07814526</b>	<b>3,091</b>
3,10	-1436,07660187	3,366
3,20	-1436,07296319	3,576
3,30	-1436,06809212	3,726
3,40	-1436,06253446	3,810

Tabela 53. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^3\Pi$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1436,05966008	2,878
2,90	-1436,06767222	3,042
3,00	-1436,07264858	3,278
<b>3,10</b>	<b>-1436,07407264</b>	<b>3,504</b>
3,20	-1436,07302510	3,690
3,30	-1436,07039873	3,820
3,40	-1436,06642154	3,874

Tabela 54. Resultados do cálculo MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para o estado  $^5\Delta$ .

R (u.a.)	E (u.a.)	Dipolo (D)
2,80	-1436,05707836	2,562
2,90	-1436,06782556	2,792
3,00	-1436,07353458	3,000
<b>3,10</b>	<b>-1436,07510363</b>	<b>3,194</b>
3,20	-1436,07403346	3,378
3,30	-1436,07141008	3,556
3,40	-1436,06778719	3,730

Figura 10. Gráfico MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14) para os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ .

Como pode ser observado no gráfico acima, mais uma vez o estado  $^1\Sigma^+$  apresenta a mais baixa energia entre os três estados investigados. Em comparação com a etapa MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,14) da página 46, é importante notar que ocorreu uma inversão na ordem dos estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ , onde o estado  $^3\Pi$  diminui muito sua energia ficando mais baixo em relação ao estado  $^5\Delta$ . A seguir, nas Tabelas 55 e 56 podem ser inspecionadas as diferenças de energia entre os estados e as distâncias internucleares de equilíbrio para cada um dos estados investigados, medidas em unidades atômicas, podendo-se observar a inversão de energia entre os estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ .

Tabela 55. Diferença de energia entre os estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).

Transição de estado	Diferença de energia	
	(u.a.)	(eV)
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$	0,00407	0,110
$^1\Sigma^+ \rightarrow ^5\Delta$	0,00103	0,028
$^3\Pi \rightarrow ^5\Delta$	-0,00304	-0,082

Tabela 56. Distância de equilíbrio dos estados - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14).

Estado eletrônico	Distância de equilíbrio (u.a.)
$^1\Sigma^+$	2,997
$^3\Pi$	3,110
$^5\Delta$	3,170

### 5.7.1. Funções de onda - MRSDCI+Q sobre o CASSCF(22,14)

São apresentados a seguir os caracteres das funções de onda para os três estados estudados, estão agrupados em termos das configurações de maior coeficiente de cada estado. Onde mais uma vez, por inspeção dos arquivos de saída, as contribuições das vinte primeiras configurações constituem cerca de 80% da função de onda.

A função de onda molecular para o estado  $^1\Sigma^+$  tem caráter:

$$| ^1\Sigma^+ > \approx 0,82 | \dots 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^2 4\pi^0 10\sigma^0 > + \\ 0,23 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ 0,23 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^2 4\pi^2 10\sigma^0 > +$$

A função de onda molecular para o estado  $^3\Pi$  tem caráter:

$$| ^3\Pi > \approx 0,59 | \dots 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,59 | \dots 1\delta^4 3\pi^4 9\sigma^1 4\pi^1 10\sigma^0 > + \\ 0,16 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ 0,16 | \dots 1\delta^4 3\pi^2 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots$$

A função de onda molecular para o estado  $^5\Delta$  tem caráter:

$$\begin{aligned} |^5\Delta > &\approx 0,87 | \dots 1\delta^4 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^2 10\sigma^0 > + \\ &0,18 | \dots 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ &0,18 | \dots 1\delta^3 3\pi^3 9\sigma^1 4\pi^3 10\sigma^0 > + \\ &0,14 | \dots 1\delta^2 3\pi^3 9\sigma^2 4\pi^3 10\sigma^0 > + \dots \end{aligned}$$

Como pôde ser observado, todas as configurações do estado  $^3\Pi$  ocorrem em pares, contendo variações apenas no spin  $\alpha$  e  $\beta$  dos elétrons desemparelhados. Portanto, seus coeficientes apresentam igual valor. Os outros dois estados investigados ( $^1\Sigma^+$  e o  $^5\Delta$ ) apresentam uma configuração dominante que representa cerca de 67% e 76% das suas respectivas funções de onda totais, indicando um forte caráter monoconfiguracional para estes estados.

O estado  $^1\Sigma^+$  tem a menor energia, seguido pelo  $^3\Pi$  e depois pelo  $^5\Delta$ . É interessante comparar os resultados dos cálculos MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,14) com o caroço de dez orbitais. A inclusão da correção de Davidson provoca uma inversão da ordem dos dois últimos estados. Isto é evidente pela inspeção das suas curvas de potencial (Figuras 7 e 10). Observam-se vários cruzamentos entre estados, o  $^1\Sigma^+$  e os demais por volta de 3,20 u.a. e em torno de 2,90 u.a. os estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$  se encontram. As diferenças de energia agora estão menores que 4 mHartree. Isto torna mais evidente a importância da etapa MRSDCI sobre a etapa CASSCF, pois a ordenação dos estados por energia pode ser invertida ou alterada no cálculo da recuperação da energia dinâmica (etapa MRSDCI).

O estado de mais baixa energia é o estado  $^5\Delta$  para o cálculo em nível CASSCF(22,16). É interessante observar que esta ordenação foi obtida por Tanaka [4] usando cálculos muito maiores para o quinteto (ver texto da página 489 daquela referência), e posteriormente inclusão de correção relativística pelo método MRCPA sugeriu que o singlete seria o estado mais baixo em energia. Do mesmo modo, pode-se dizer que nossos cálculos “favoreceram” o singlete (ver Tabela 5). De qualquer forma, o número de funções de estado configuracionais (CSFs) incluídas é tão grande que não está claro que este aspecto seja comprometedor para qualquer um dos trabalhos, embora torne evidente a necessidade de balancear corretamente a correlação estática e a dinâmica.

Infelizmente, cálculos MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,16) não puderam ser efetuados com os recursos computacionais disponíveis. Uma nova ordenação entre os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$  poderia ser revelada ou esta diferença poderia ser mantida. Neste ponto, os cálculos até aqui efetuados podem ser considerados satisfatórios.

Os cálculos que forneceram as menores distâncias internucleares de equilíbrio foram as etapas CASSCF(22,15) e CASSCF(22,16). Isto já era esperado, pois sabe-se que aumentando a recuperação de correlação as distâncias de equilíbrio tendem a diminuir.

No próximo capítulo são apresentados e discutidos os orbitais de caroço, ativos e externos que podem ser inspecionados no arquivo de saída dos estados investigados.

## Capítulo VI

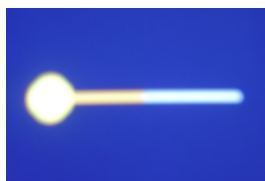
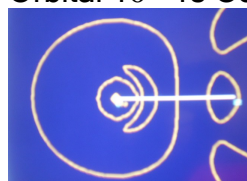
### 6. Orbitais

Os orbitais apresentados e discutidos a seguir, são aqueles observados nos arquivos de saída. Em particular, nos diferentes níveis de CASSCF os orbitais apresentam-se com as mesmas características. A diferenciação das etapas consiste na inclusão dos orbitais externos. Portanto, à medida que o número de orbitais externos aumenta ocorre naturalmente a inclusão de orbitais ligantes na função de onda. Sendo que quanto maior o número de orbitais maior será a função de onda e pelas descrições anteriormente efetuadas, nos diferentes níveis de cálculos (CASSCF e MRSDCI), pode-se dizer que também é virtualmente melhor a descrição do sistema.

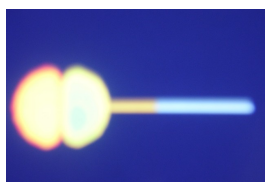
#### 6.1. Orbitais ligantes e não-ligantes

Os orbitais de caroço são iguais para todos os estados, isto pode ser dito em função da observação dos arquivos de saída, uma vez que se encontram congelados. Estes não participam da ligação, e são mantidos duplamente ocupados e otimizados durante todas as etapas dos cálculos CASSCF e MRSDCI. A seguir são apresentados os orbitais de caroço, com figuras retiradas do *software* molden [38] com suas representações Euclidianas e espaciais. Originalmente, apresentadas a partir do estado  $^1\Sigma^+$  a uma distância de 3,00 u.a., para o nível CASSCF(22,14). Onde o átomo de cobalto encontra-se sempre à esquerda e o átomo da direita é o de nitrogênio.

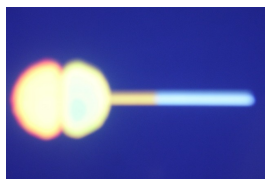
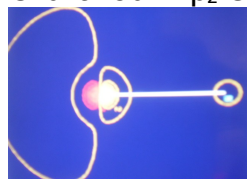
Orbital  $1\sigma - 1s$  Co



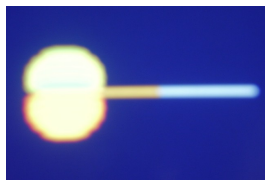
Orbital  $2\sigma - 2s$  Co

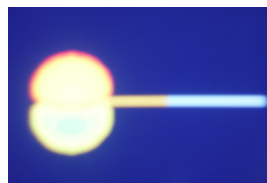
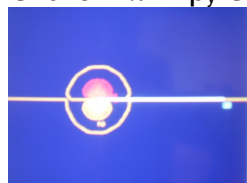
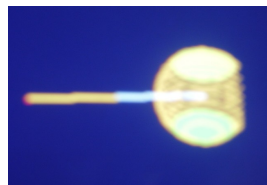
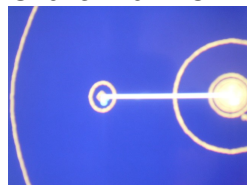


Orbital  $3\sigma - 2p_z$  Co



Orbital  $1\pi - 2p_x$  Co



Orbital  $1\pi - 2p_y$  CoOrbital  $4\sigma - 1s$  N

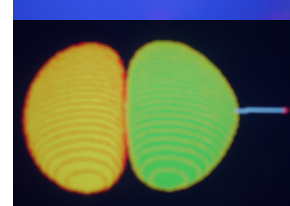
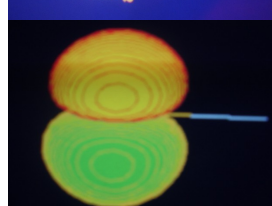
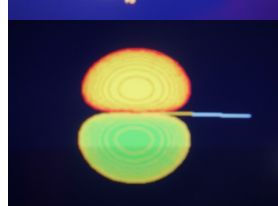
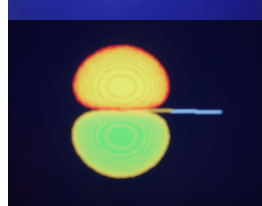
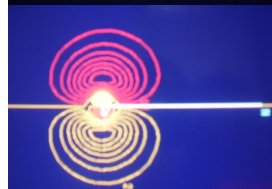
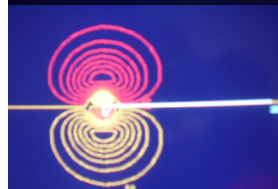
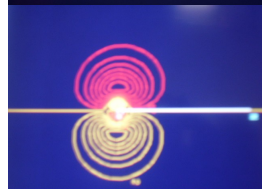
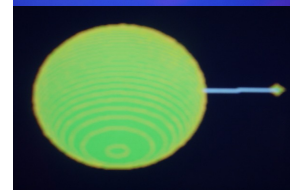
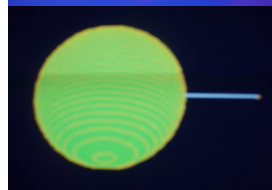
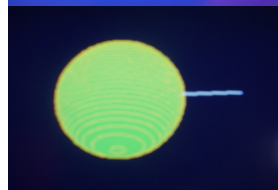
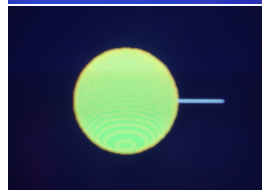
Como pôde ser observado, os orbitais de caroço  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$ ,  $1\pi$  e  $4\sigma$  apresentam caráter atômico, ou seja, são orbitais não ligantes. Onde o orbital  $1\sigma$  corresponde ao orbital  $1s$  do cobalto, o  $2\sigma$  é o  $2s$  do mesmo, o  $3\sigma$  é o orbital  $2p_z$  do metal enquanto que os orbitais  $1\pi$  são os  $2p_x$  e  $2p_y$  do referido. Já o último orbital de caroço o  $4\sigma$  é o  $1s$  do nitrogênio. Em seguida, os orbitais ativos serão apresentados para os quatro estados em 3,00 u.a. de distância para efeito de comparação, feito isso a discussão principal pode restringe-se apenas ao estado  $^1\Sigma^+$ . Os orbitais são indicados seguindo sua ordem de energia para cada estado, pode-se notar que ocorrem inversões em relação aos estados investigados. A indicação inicial de cada orbital deve ser aplicada na maior parte dos casos apenas para o estado singlete, onde os demais podem ter invertido sua energia e por consequência sua representação.

Singlete - Sigma

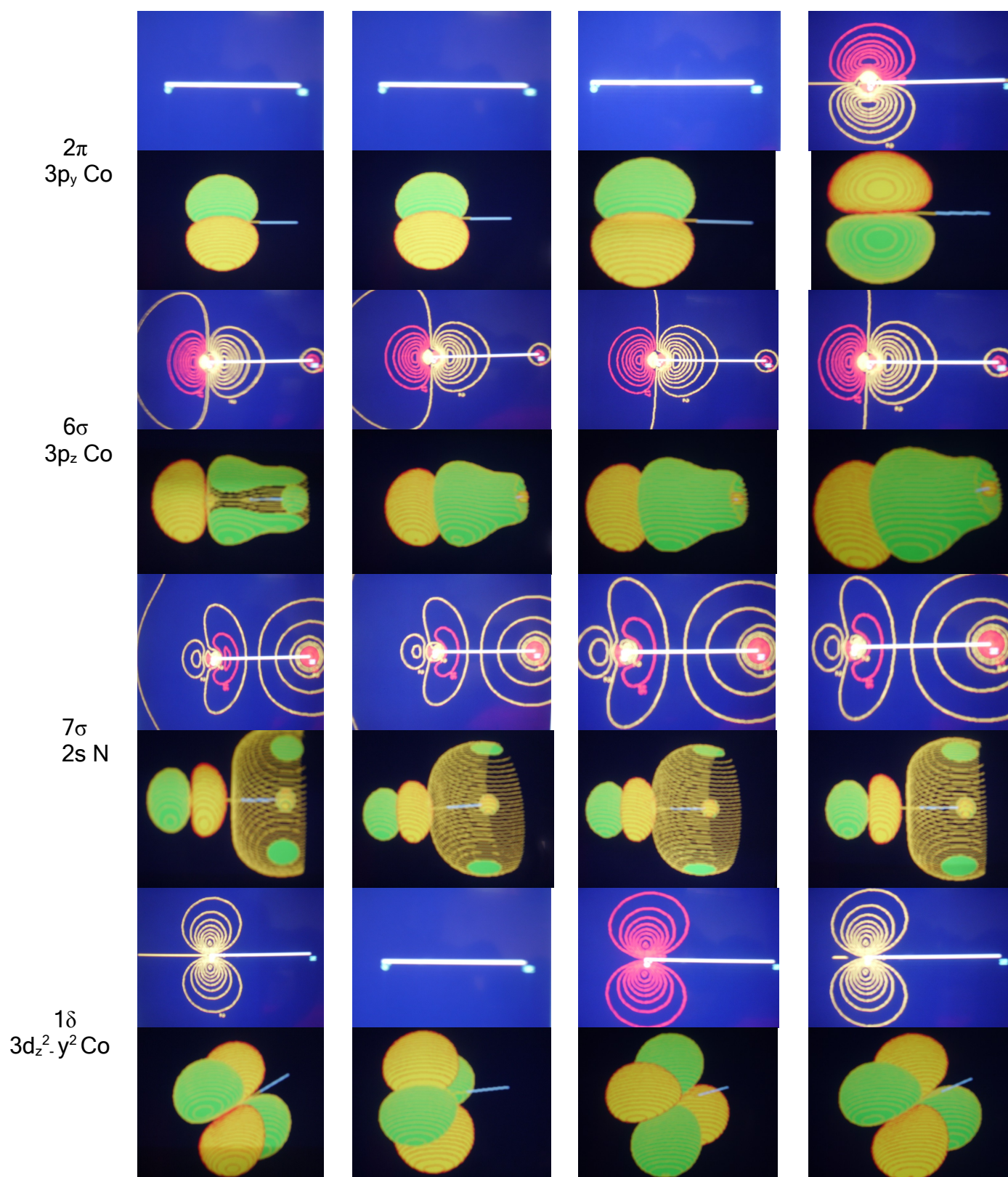
Tripleto - Pi

Quinteto - Delta

Tripleto - Sigma

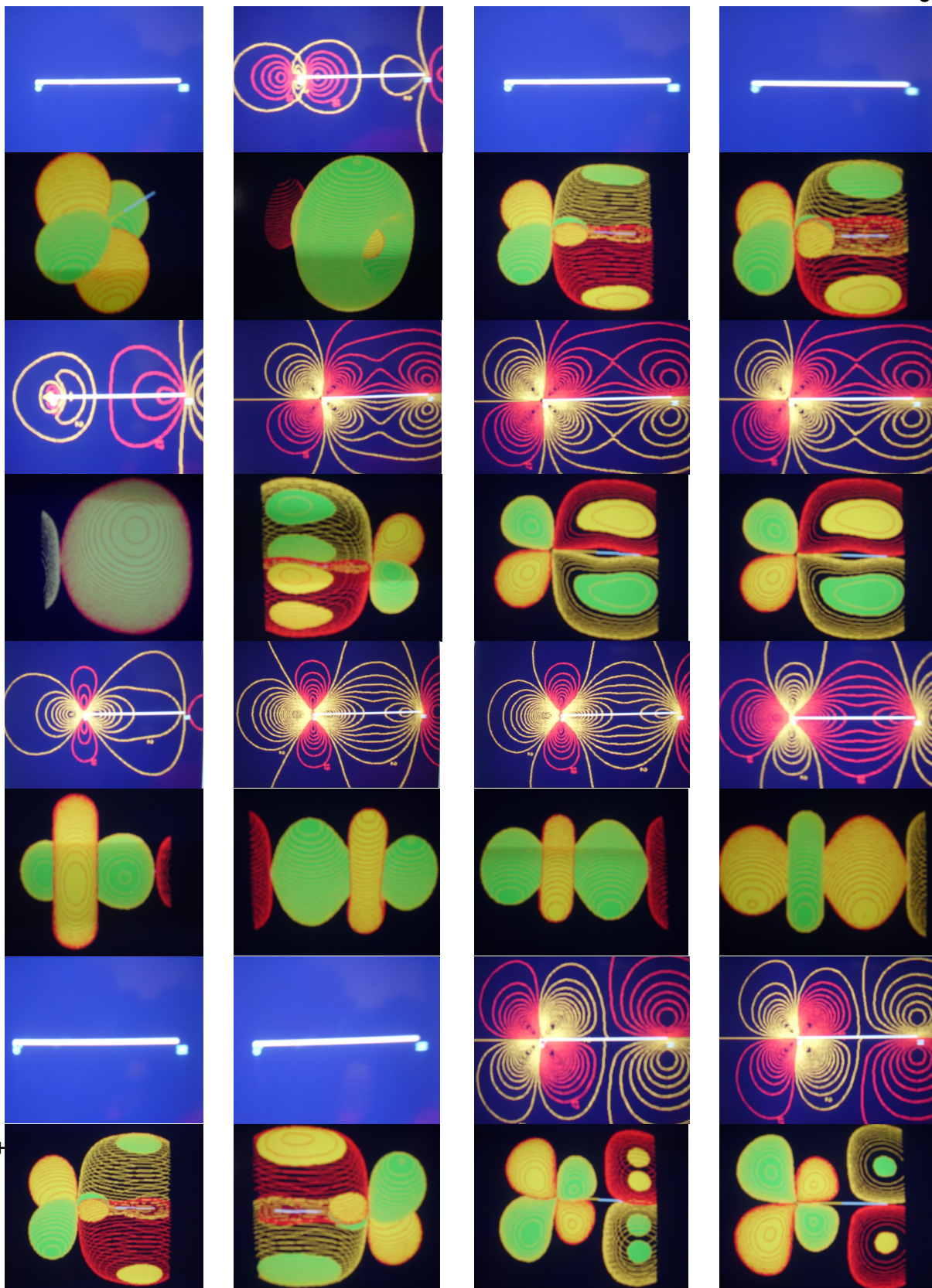
 $5\sigma$   
 $3s$  Co $2\pi$   
 $3p_x$  Co



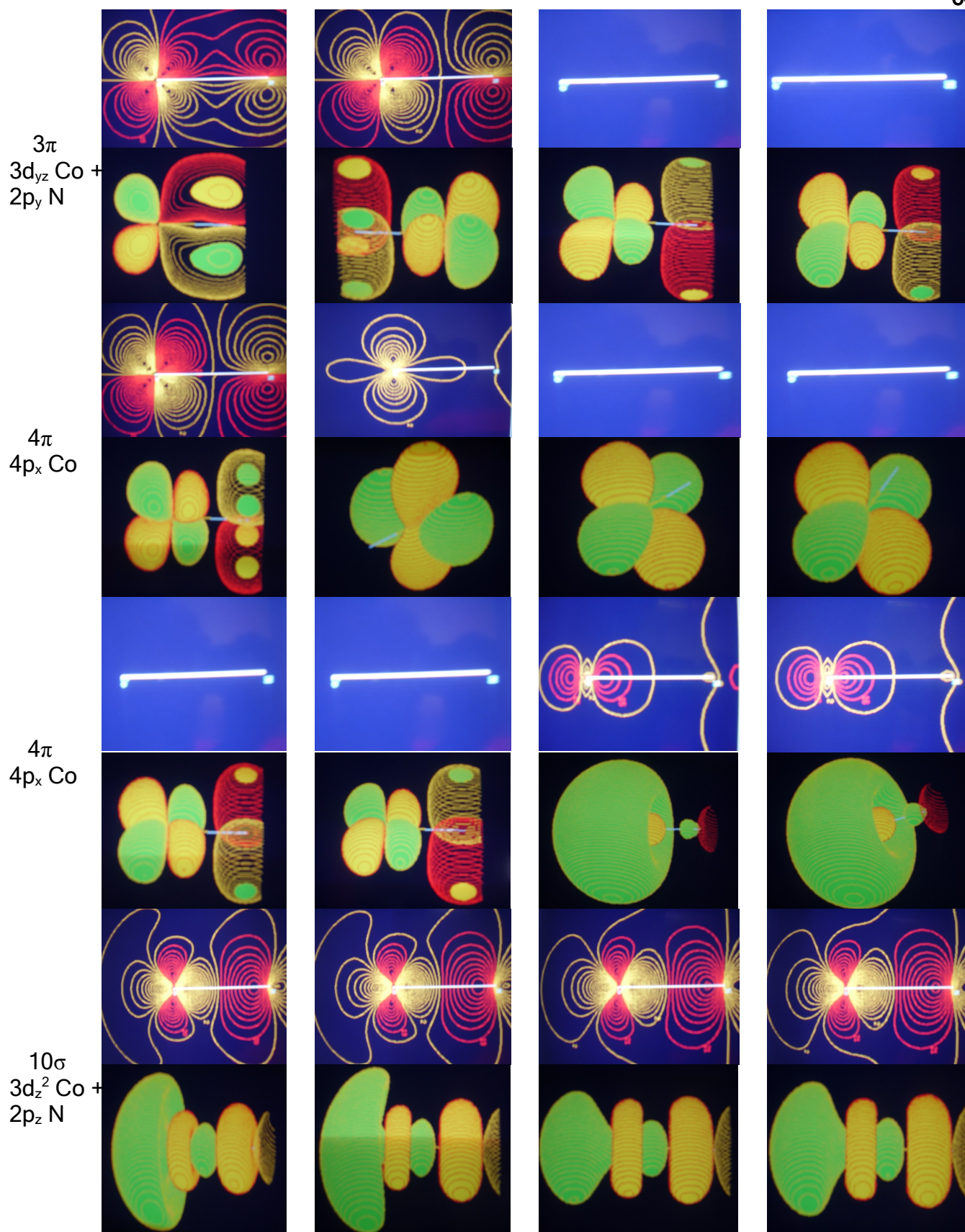




$1\delta$   
 $3d_{xy}$  Co





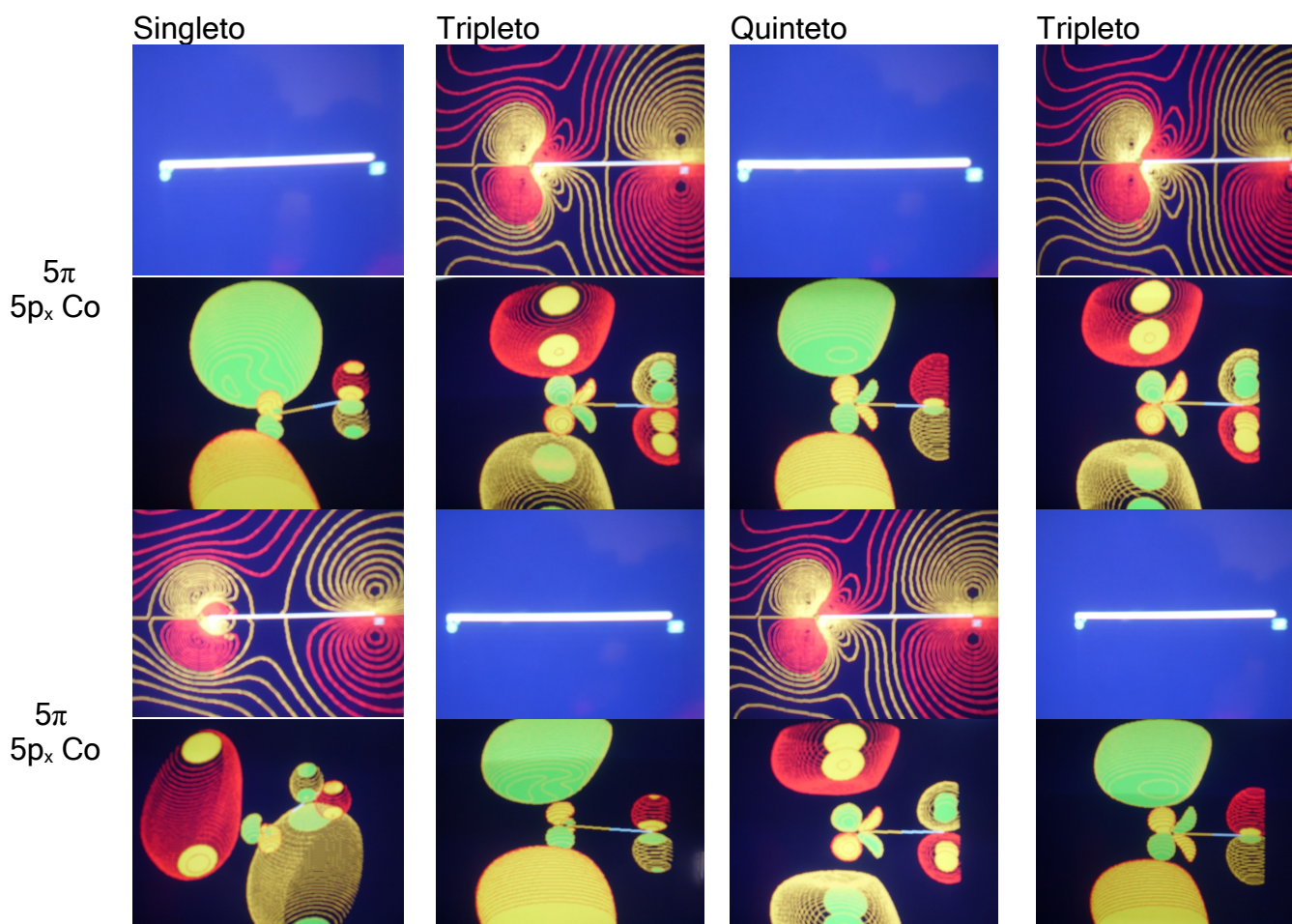


O orbital  $5\sigma$  é claramente um orbital atômico do cobalto, em especial trata-se do  $3s$  do mesmo. Enquanto que os dois orbitais  $2\pi$  tratam-se dos  $3p_x$  e  $3p_y$  do mesmo. Estes orbitais encerram o conjunto de orbitais atômicos, a seguir serão discutidos os orbitais relevantes para ligação química.

A partir do orbital  $6\sigma$  pode-se observar que os orbitais são moleculares, não mais atômicos, e este trata de uma interação entre o  $2p_z$  do cobalto com o  $2s$  do nitrogênio. O orbital  $7\sigma$  pode ser descrito como sendo uma mistura entre o orbital  $2s$  do nitrogênio (novamente) com  $4s$  do cobalto. Entretanto, os orbitais  $1\delta$  são não-ligantes do cobalto, correspondentes aos orbitais atômicos  $3d_{x^2-y^2}$  ( $3d_{\delta+}$ ) e  $3d_{xy}$  ( $3d_{\delta-}$ ) pertencentes às representações irreduzíveis A1 e A2, respectivamente. Portanto, os orbitais  $7\sigma$  e  $1\delta$  podem ser descritos como não-ligantes. O orbital  $8\sigma$  corresponde ao  $4s$  “quase puro” do cobalto, entretanto tem alguma participação do  $2p_z$  do não metal.

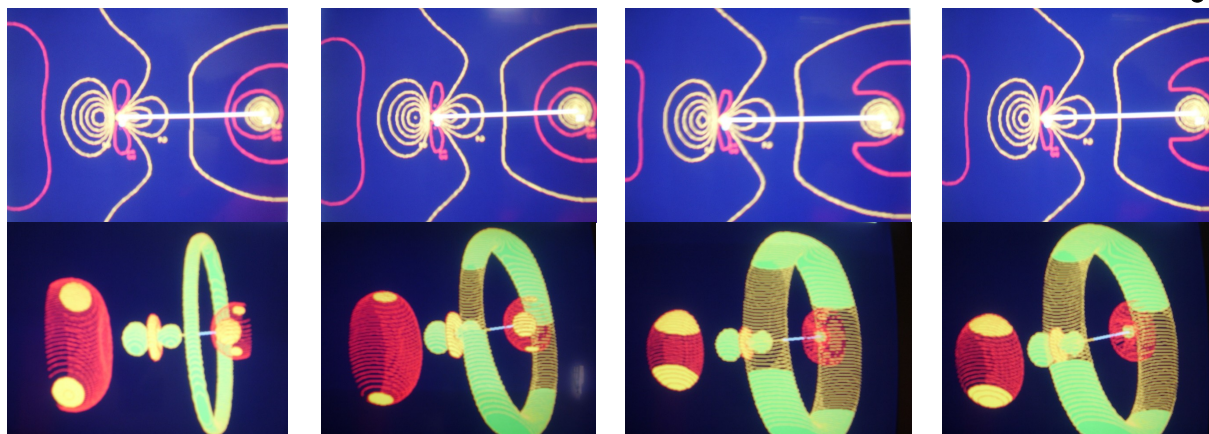
O orbital natural  $9\sigma$  é resultante da combinação dos orbitais atômicos  $3d_{z^2}$  ( $3d_{\sigma}$ ) do cobalto e um orbital híbrido resultante da interação dos orbitais atômicos  $2s$  e  $2p_z$  do nitrogênio. Enquanto que o orbital molecular  $10\sigma$  é principalmente o orbital atômico  $4s$  do cobalto, com uma contribuição menor de um híbrido do nitrogênio formado pelo  $2s$  e  $2p_z$  do nitrogênio. Por fim, o orbital  $3\pi$  é uma combinação ligante dos orbitais atômicos  $3d_{\pi}$  [ $3d_{xz}$  ( $3d_{\pi x}$ ) e  $3d_{yz}$  ( $3d_{\pi y}$ )] do cobalto, que pertencem às representações irreduzíveis B1 e B2, respectivamente. A exemplo do orbital  $4\pi$  que envolve o orbital atômico  $3d$  do cobalto associado ao orbital  $2p_x$  e  $2p_y$  do átomo de nitrogênio.

A seguir serão apresentados os três orbitais externos de menor energia, que foram incluídos na etapa MRSDCI.





11σ  
5p<sub>z</sub> Co



Os orbitais 5π são os primeiros orbitais virtuais que podem ser descritos como 4p<sub>x</sub> e 4p<sub>y</sub> do átomo de cobalto misturados com o 3s e 3p<sub>z</sub> do nitrogênio. Já o orbital 11σ corresponde a uma mistura entre os orbitais 5s do metal com o 3s e 3p<sub>z</sub> do nitrogênio. A seguir na Tabela 57, são apresentadas as análises populacionais eletrônicas dos orbitais anteriormente descritos distribuídos em função de seus estados.

Tabela 57. Análise populacional para os quatro estados investigados segundo Mulliken e Lowdin.

	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>		<sup>3</sup> Π		<sup>5</sup> Δ		<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	
	Mulliken	Lowdin	Mulliken	Lowdin	Mulliken	Lowdin	Mulliken	Lowdin
1σ	0,95089	1,02834	0,95092	1,02840	0,95077	1,02813	0,95073	1,02805
2σ	0,99858	0,96586	0,99853	0,96586	0,99879	0,96585	0,99886	0,96584
3σ	0,99192	0,95481	0,99220	0,95538	0,99041	0,95279	0,98991	0,95203
1π	1,00268	0,88962	1,00224	0,88985	1,00405	0,88913	1,00457	0,88893
	1,06644	0,42332	1,07198	0,42463	1,05421	0,41832	1,04853	0,41681
4σ	0,96665	0,40136	0,96305	0,40141	0,98463	0,40067	0,99029	0,40076
5σ	0,58272	0,26731	0,66790	0,28184	0,49846	0,21432	0,38999	0,19284
2π	0,42801	0,25488	0,41063	0,25309	0,29636	0,19558	0,40765	0,23441
	0,14424	0,25300	0,14432	0,25321	0,14429	0,25311	0,14427	0,25306
6σ	0,14424	0,25300	0,14424	0,25305	0,14430	0,25314	0,14427	0,25306
7σ	0,14441	0,25355	0,14445	0,25359	0,14439	0,25346	0,14438	0,25343
1δ	1,82964	1,65516	1,82963	1,65553	1,82960	1,65541	1,82958	1,65533
	1,82964	1,65516	1,82961	1,65534	1,82960	1,65545	1,82958	1,65533
8σ	1,82961	1,65554	1,82963	1,65548	1,82963	1,65530	1,82963	1,65525
9σ	0,62347	0,68026	0,62828	0,68517	0,62557	0,68366	0,62423	0,68266
3π	0,62347	0,68026	0,62624	0,68257	0,62596	0,68414	0,62424	0,68266
	0,63477	0,69320	0,63436	0,69257	0,63118	0,69028	0,63025	0,68967
4π	1,38856	0,64356	1,38804	0,64383	1,39122	0,64569	1,39225	0,64581
	1,38856	0,64356	1,38857	0,64353	1,39075	0,64579	1,39225	0,64581
10σ	1,38146	0,63684	1,38177	0,63580	1,38243	0,63533	1,38305	0,63537
5π	0,02657	0,05127	0,04671	0,08553	0,04857	0,07729	0,03820	0,07955
	0,02658	0,05127	0,02494	0,04894	0,05251	0,08975	0,03822	0,07957
11σ	0,03155	0,10106	0,04004	0,10815	0,06706	0,13630	0,06118	0,13516

Como esperado, pode ser observado pelas análises populacionais de Mulliken e de Lowdin dos seis orbitais de caroço, quatorze ativos e mais três externos os orbitais devem ser semelhantes, uma vez que a nuvem eletrônica é a responsável por sua forma.

O próximo capítulo apresenta as constantes espectroscópicas para os quatro estados estudados, considerando-se os diferentes níveis de cálculo.

## Capítulo VII

## 7. Constantes espectroscópicas.

As constantes espectroscópicas foram determinadas usando-se uma planilha dentro do *software* MathCad, escrita por Harley Paiva Martins Filho (DQI-UFPR) [37]. Os resultados são mostrados nas Tabelas 58, 59 e 60 que apresentam as constantes espectroscópicas referentes às etapas CASSCF, MRSDCI e MRSDCI+Q em diferentes níveis. Dentre os quatro estados investigados ( $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ ) apresentamos constantes para os três primeiros. Estão listadas também as constantes das referências bibliográficas (em destaque - nas duas últimas colunas), disponíveis até o presente momento. Em seguida, as mesmas serão discutidas.

As constantes espectroscópicas significam, respectivamente:

R = Distância de equilíbrio (medida em angströms);  
 $\omega_e$  = Frequência vibracional harmônica (medida em  $\text{cm}^{-1}$ );  
 $\omega_e x_e$  = Constante de anarmonicidade (medida em  $\text{cm}^{-1}$ ) - Produto da frequência vibracional harmônica pela constante de anarmonicidade;  
 $B_e$  = Constante rotacional (medida em  $\text{cm}^{-1}$ );  
k = Constante de força (medida em  $\text{mdyn } \text{\AA}^{-1}$ );  
 $D_o$  = Energia de dissociação (medida em eV);  
 $D_e$  = Energia de dissociação (medida em eV);  
 $\mu$  = Momento de dipolo (medido em Debye).

**Tabela 58. Comparação entre as constantes espectroscópicas do estado  $^1\Sigma^+$  obtidas e de referência para o CoN.**

Constantes Espectroscópicas - Estado $^1\Sigma^+$								
	R (Å)	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	k ( $\text{mdyn Å}^{-1}$ )	$D_0$ (eV)	$D_e$ (eV)	$\mu$ (D)
CASSCF (22,14)	1,5841	831	3,28	0,594	4,61	1,89	1,940	2,3837
MRSDCI <sup>a</sup>	1,5734	843	3,49	0,602	4,74	1,82	1,877	---
MRSDCI+Q <sup>a</sup>	1,5727	843	3,54	0,602	4,75	1,80	1,855	---
MRSDCI <sup>b</sup>	1,5916	843	2,78	0,588	4,75	2,3088	2,361	---
MRSDCI+Q <sup>b</sup>	1,5864	876	3,09	0,592	5,12	2,23	2,287	---
CASSCF (22,15)	1,5894	823	3,03	0,590	4,53	2,0123	2,063	2,6210
MRSDCI <sup>c</sup>	1,5876	813	3,43	0,591	4,41	1,7269	1,777	---
MRSDCI+Q <sup>c</sup>	1,5875	813	3,44	0,591	4,41	1,7190	1,769	---
CASSCF (22,16)	1,5949	811	3,09	0,586	4,39	1,9120	1,962	2,8455
MRSDCI+Q [4,5]	1,580	828	---	0,597	---	---	2,168	2,84
IR [3]	1,575	826	---	---	---	---	---	---

<sup>a</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,14), mais 3 orbitais externos. Total de 3928327 de configurações.

<sup>b</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,14), mais 50 orbitais externos. Total de 7270808 de configurações.

<sup>c</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,15), mais 1 orbital externo. Total de 4770434 de configurações.



Tabela 59. Comparação entre as constantes espectroscópicas do estado  $^3\Pi$  obtidas

e de referência para o CoN.

Constantes Espectroscópicas - Estado $^3\Pi$								
	R (Å)	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e X_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	k ( $\text{mdyn Å}^{-1}$ )	$D_o$ (eV)	$D_e$ (eV)	$\mu$ (D)
CASSCF (22,14)	1,6673	704	2,54	0,536	3,31	1,75	1,797	2,7281
MRSDCI <sup>d</sup>	1,6420	763	2,52	0,552	3,89	2,09	2,133	---
MRSDCI+Q <sup>d</sup>	1,6402	770	2,40	0,554	3,96	2,23	2,281	---
MRSDCI <sup>e</sup>	1,6286	836	1,82	0,562	4,66	3,48	3,532	---
MRSDCI+Q <sup>e</sup>	1,6460	732	1,08	0,550	3,58	4,52	4,567	---
CASSCF (22,15)	1,6646	736	2,15	0,538	3,62	2,27	2,320	2,8497
MRSDCI <sup>f</sup>	1,6704	685	2,15	0,534	3,14	1,97	2,014	---
MRSDCI+Q <sup>f</sup>	1,6495	783	1,89	0,547	4,10	2,95	2,997	---
MRSDCI+Q [4,5]	---	---	---	---	---	---	2,132	---

<sup>d</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,14), mais 3 orbitais externos. Total de 3926974 de configurações.

<sup>e</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,14), mais 50 orbitais externos. Total de 7263912 de configurações.

<sup>f</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,15), mais 1 orbital externo. Total de 4769856 de configurações.

**Tabela 60. Comparação entre as constantes espectroscópicas do estado  $^5\Delta$  obtidas e de referência para o CoN.**

Constantes Espectroscópicas - Estado $^5\Delta$								
	R (Å)	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	k ( $\text{mdyn Å}^{-1}$ )	$D_o$ (eV)	$D_e$ (eV)	$\mu$ (D)
CASSCF (22,14)	1,6611	718	2,29	0,5397	3,44	2,03	2,075	2,8376
MRSDCI <sup>g</sup>	1,6320	782	2,36	0,559	4,08	2,34	2,389	---
MRSDCI+Q <sup>g</sup>	1,6297	787	2,37	0,561	4,14	2,37	2,416	---
MRSDCI <sup>h</sup>	1,5936	923	2,63	0,586	5,69	2,93	2,987	---
MRSDCI+Q <sup>h</sup>	1,6440	763	2,89	0,551	3,88	1,81	1,858	---
CASSCF (22,15)	1,6530	753	2,19	0,545	3,79	2,35	2,392	2,8753
MRSDCI <sup>i</sup>	1,6408	786	2,88	0,553	4,13	1,93	1,981	---
MRSDCI+Q <sup>i</sup>	1,6403	788	2,94	0,554	4,14	1,90	1,949	---
CASSCF (22,16)	1,6548	768	1,54	0,544	3,94	3,49	3,536	3,0558
MRSDCI+Q [4,5]	1,622	818	---	0,567	---	---	2,284	3,36

<sup>g</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,14), mais 3 orbitais externos. Totalizando 1372407 de configurações.

<sup>h</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,14), mais 50 orbitais. Totalizando 2141550 de configurações.

<sup>i</sup> Cálculo FSOCI usando como referência o espaço CASSCF(22,15), mais 1 orbital externo. Totalizando 1601050 de configurações.

Observando-se as Tabelas 58 a 60 que trazem as constantes espectroscópicas calculadas neste projeto, pode-se perceber que os valores apresentam-se compatíveis as listadas nas referências de Tanaka [4] e de Andrews [3] para o estado  $^1\Sigma^+$ . A lista de constantes dos trabalhos anteriores para os demais estados é bem curta (no caso dos estados  $^5\Delta$  e  $^3\Pi$ ) ou inexistente (no caso do estado  $^3\Sigma^-$ ). Portanto, para este último estado não existem previsões teóricas anteriores a este trabalho.

Da Tabela 58 observa-se que a distância de equilíbrio calculada em nível MRSDCI+Q sobre a referência CASSCF(22,14) - com 6 orbitais de caroço - concorda com o resultado de Andrews [3]. Enquanto que aumentando-se o espaço ativo resulta em um estiramento da distância de equilíbrio, uma vez que uma diminuição desta distância era esperada.

No caso do estado  $^3\Pi$  o único valor contido na referência de Tanaka [4] é para a energia de dissociação que é bem próxima ao da etapa MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,14). Os demais valores encontram-se relativamente concordantes dentro de cada um dos níveis de cálculo utilizados. Pode-se destacar a menor distância de equilíbrio observada para este estado que ocorreu para o nível MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,15), apesar deste apresentar uma energia de dissociação muito elevada - possivelmente encaminhando-se para um canal de dissociação com energia mais elevada, onde esta determinação ocorreu através do *software* MathCad analisando-se as curvas de potencial.

Para o estado  $^5\Delta$  as constantes listadas na referência de Tanaka [4] apresentam-se em maior quantidade. Dentre estas pode-se destacar a menor distância de equilíbrio, correspondente ao nível MRSDCI (com caroço de 10 orbitais + 9 ativos e 50 externos) sobre a referência CASSCF(22,14), apesar de que sua constante vibracional e energia de dissociação serem muito altas. Comparando-se a distância de equilíbrio a mais próxima é o da etapa MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,14). Muito embora, sua energia de dissociação apresente-se com um valor superior em relação ao da referência, o trabalho de Tanaka [4]. Para o momento de dipolo o valor mais aproximado é o do nível CASSCF(22,16), apesar de apresentar uma grande diferença.

Para o último estado estudado ( $^3\Sigma^-$ ) os cálculos CASSCF resultaram em uma curva que apresenta descontinuidade entre 3,05 u.a. e 3,20 u.a. (Tabela 9 e Figura 2 - Página 22). Como cada ramo da curva é bastante suave, pode-se supor que se refere a dois estados diferentes. O estado que se apresenta na faixa de maiores distâncias, segundo a inspeção dos arquivos de saída, corresponde ao  $^3\Delta$ . Ambas as curvas são dissociativas, por isso não apresentamos estimativas de constantes espectroscópicas para nenhuma delas.

O seguinte capítulo apresenta as conclusões, baseadas nos objetivos deste trabalho e na análise dos resultados obtidos.

## Capítulo VIII

### 8. Conclusões

Foram investigados os estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^5\Delta$  e  $^3\Sigma^-$ , numa tentativa de identificação do estado fundamental do mononitreto de cobalto. Inicialmente três níveis de CASSCF foram empregados para esta determinação, sendo que foram distribuídos 22 elétrons em quatorze, quinze e dezesseis orbitais. Pode-se observar que entre estes níveis de cálculos aqueles que apresentaram uma menor distância internuclear de equilíbrio são o CASSCF(22,15) e CASSCF(22,16). O estado  $^1\Sigma^+$  é o estado de mais baixa energia nos níveis CASSCF(22,14) e CASSCF(22,15). Enquanto que o nível CASSCF(22,16) apresentou o estado  $^5\Delta$  como o estado de menor energia, resultado este concordante com a referência de Tanaka [4].

Para o caso da etapa MRSDCI foram empregados dois tratamentos, com seis e dez orbitais de caroço. No caso específico da utilização dos 10 orbitais de caroço, a descrição do sistema foi, teoricamente, a melhor em relação a todas as outras etapas e níveis realizadas neste trabalho. Tendo em vista que, o espaço variacional foi o maior dentre todos os níveis de cálculos deste e das referências. O cálculo MRSDCI sobre a referência CASSCF(22,14) com 6 orbitais de caroço foi o único que resultou no estado  $^3\Pi$  apresentando a mais baixa energia. O maior cálculo executado foi a etapa MRSDCI com 10 orbitais de caroço, 9 ativos e 50 externos sobre uma referência CASSCF(22,14), o qual apresentou o singlete como o estado de mais baixa energia. Este resultado foi confirmado pelo MRSDCI sobre o CASSCF(22,15).

Incluindo-se as correções de Davidson aos resultados MRSDCI (MRSDCI+Q) pode-se observar que a ordem de energia para os quatro estados não foi alterada, na maioria dos cálculos. Entretanto, para o nível MRSDCI+Q (com 10 orbitais de caroço, 9 ativos e 50 externos - totalizando 69 orbitais) em comparação ao MRSDCI no mesmo nível ocorreu uma inversão de energia entre os estados  $^3\Pi$  e  $^5\Delta$ , onde o último apresenta uma energia mais baixa. No entanto, o estiramento no comprimento da distância internuclear de equilíbrio sugerindo que este nível de cálculo não é tão confiável e que a descrição anterior é mais consistente. Portanto, o estado fundamental sugerido neste trabalho (através da interpretação dos níveis e etapas anteriores - salvo duas exceções) para o mononitreto de cobalto é o estado  $^1\Sigma^+$ .

Os valores para as constantes espectroscópicas determinadas para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^5\Delta$  neste trabalho, são próximos aos poucos valores encontrados na literatura. Portanto, são competitivas em relação às já publicadas. Como foram obtidas através da aplicação de diferentes métodos e níveis, pode-se observar quase sempre o mesmo resultado em termos da ordem crescente de energia entre os quatro estados ( $^1\Sigma^+ < ^3\Pi < ^5\Delta < ^3\Sigma^-$ ). É importante lembrar que o trabalho anterior mais completo, de Tanaka [4], apresenta uma lista reduzida destas constantes.

Para o caso do estado  $^3\Pi$ , a lista de constantes espectroscópicas é praticamente inexistente, o que permite apenas uma apresentação dos resultados seguida de uma breve discussão. Em particular, este estado apresenta até então publicada apenas a energia de dissociação, por Tanaka [4], a qual é bastante próxima dos resultados aqui contidos. Portanto os resultados que aqui constam também são competitivos.

Para o estado  $^3\Sigma^-$  as constantes espectroscópicas são inéditas, pois não havia nenhuma até então publicada. As etapas MRSDCI e MRSDCI+Q não apresentaram resultados consistentes, por isso foram apresentados apenas os valores das constantes espectroscópicas para a etapa CASSCF.

No capítulo IX, dos apêndices será fornecida uma detalhada descrição do programa, incluindo arquivos de entrada e a base utilizada para os cálculos.

## Capítulo IX

### 9. Apêndices

A seguir, está listada a descrição do arquivo de entrada com a discriminação de cada palavra chave. Baseado no próprio manual do programa.

#### 9.1. Programa GAMESS

O software GAMESS (2003), originalmente escrito por Mark S. Gordon e Michael W. Schmidt, [37] foi escolhido por dispor de um algoritmo eficiente para efetuar cálculos multiconfiguracionais: pode-se utilizar o método CAS-SCF para obter uma função de onda de ordem zero em nível multiconfiguracional, e a seguir aplicar o método da Teoria da Perturbação de Segunda Ordem, ou fazer um cálculo CI de segunda



Mark S. Gordon



Michael W. Schmidt

ordem além de aplicar correções relativísticas. Além disso apresenta código livre.

O Input discutido a seguir será exclusivamente o que não é o padrão (*default*), sendo utilizados em nossos cálculos, que visam MCSCF, CI completo e futuramente a Teoria da Perturbação (Moller-Plesset). Onde são descritos todos os grupos do Input, com as primeiras opções sempre em negrito, que foram as utilizadas em nosso Input para o cálculo, no caso de variações (mais de uma opção utilizada) aparecem também em negrito. Sendo válido

apenas para a nossa versão do Código GAMESS.

Em seguida, é apresentada a descrição justificada da utilização dos arquivos de entrada. A descrição é mostrada dividida em grupos salientando cada palavra-chave, dentro de seu grupo, utilizada pelo *software*.

### 9.1.1. Grupo \$CONTRL:

Grupo que controla o tipo de função de onda, tipo de cálculo, o uso de potenciais de caroço, harmônicos esféricos, e outros similares controles fundamentais de trabalhos.

Palavra-Chave: MULT

→ Especifica a multiplicidade de spin da molécula.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MULT	1	Singleto	---
	3	Tripleto	---
	5	Quinteto	---

Palavra-Chave: UNITS

→ Especifica a unidade da distância entre as moléculas.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
UNITS	BOHR	Distância em Bohr	---
	ANGS	Distância em Angstrons	---

Palavra-Chave: SCFTYP

→ Especifica o campo auto-consistente da função de onda.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
SCFTYP	MCSCF	Função de Onda Multiconfiguracional	\$DET ou \$DRT
	RHF	Hartree-Fock Restrito	---
	UHF	Hartree-Fock Não Restrito	---
	ROHF	Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta	---
	GVB	Função de Onda de Valência-Ligação Generalizada	\$SCF
	NONE	Indica uma simples SCF	---

Palavra-Chave: CITYP

→ Especifica o cálculo do CI depois do SCF.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
CITYP	NONE	Não faz o CI	---
	ALDET	CI com todos os Determinantes	\$CIDET
	FSOCI	CI com todos os Determinantes de 2ª Ordem	\$SODET e \$CIDET
	CIS	Excitações simples	\$CIS
	ORMAS	CI com Determinantes de ocupação restrita múltipla	\$ORMAS e \$CIDET
	GENCI	CI com Determinantes selecionados	\$CIGEN
	GUGA	CI com grupo unitário de Determinantes	\$CIDRT

Palavra-Chave: MPLEVEL=2

→ Especifica a utilização ou não da Teoria da Perturbação (Moller-Plesset), depois do SCF.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MPLEVEL	0	Não usa a teoria	---
	2	Usa a teoria	---

Palavra-Chave: RUNTYP

→ Especifica o tipo de computação.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
RUNTYP	ENERGY	Energia molecular	---
	GRADIENT	Energia molecular e Gradiente	---
	HESSIAN	Energia molecular, derivadas de 2ª Ordem e Gradiente	---
	OPTIMIZE	Otimiza a geometria com gradientes de energia	---
	TRUDGE	Energia total de minimização sem gradientes	---
	SADPOINT	Ponto de Sela	---
	IRC	Coordenada reacional intrínseca	---
	VSCF	Correções vibracionais anarmônicas	---
	DRC	Coordenada reacional dinâmica	---
	GLOBOP	Otimização global de Monte Carlo	---
	OPTFMO	Otimização dos FMO com gradientes analíticos	---
	GRADEXTR	Traço de gradientes externos	---
	SURFACE	Energia potencial da superfície	---
	PROP	Propriedades a serem calculadas - Dadas em \$VEC	---
	RAMAN	Intensidades do Raman	---
	NMR	Tensores de blindagem de camada fechada	---
	MOROKUMA	Energia de decomposição para monômeros	---
	TRANSITN	Momentos de acoplamento spin-órbita ou transição radioativa	---
	FFIELD	Aplica campos elétricos finitos revela a Polarizabilidade	---
	TDHF	Polarizabilidade analítica	---
	MAKEFP	Cria Potenciais Fragmentados	---

Palavra-Chave: MAXIT

→ Especifica o número máximo de interações SCF por ciclo.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MAXIT	90	90 interações por ciclo	---
	30	30 interações por ciclo (Default)	---



## Palavra-Chave: ITOL

→ Especifica o fator exponencial da contração da Gaussiana.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ITOL	30	$10^{-30}$	---
	20	$10^{-20}$ (Default)	---

## Palavra-Chave: EXETYP

→ Especifica o tipo da atual execução.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
EXETYP	RUN	Faz a atual corrida	---
	CHECK	A função de Onda e a energia não são calculadas, ocorre uma verificação instantânea no Input	---
	DEBUG	Output completo, enorme	---
	ROUTINE	Output incompleto, reduzido	---

## Palavra-Chave: NPRINT

→ Especifica o Punch e o arquivo de saída.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NPRINT	9	Impressão normal e Punch, overlap de Mulliken, análise populacional de Mulliken e Lowdin, além da matriz densidade	---
	-7	Impressão extra da localização Boys	---
	-6	Impressão das geometrias	---
	-5	Impressão mínima	---
	-4	Impressão da contribuição de 2 elétrons para o gradiente	---
	-3	Impressão da contribuição de 1 elétrons para o gradiente	---
	-2	Impressão normal - sem Punch	---
	1	Impressão das bases e da simetria	---
	2	Impressão dos orbitais moleculares do Input	---
	3	Impressão das propriedades e das integrais de 1 elétron	---
	4	Impressão das integrais de 2 elétrons	---
	5	Impressão dos dados do SCF de cada ciclo	---
	6	Mesmo que o 7 restringindo a 132 colunas	---
	7	Impressão normal e Punch (Default)	---
	8	Mesmo que o 7 + overlap de Mulliken e análise populacional	---

Palavra-Chave: ICHARG

→ Especifica a carga da molécula.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ICHARG	0	Molécula neutra (Default)	---

Palavra-Chave: IREST

→ Especifica a reutilização das opções do grupo CONTRL.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
IREST	-1	Reinicia o arquivo dicionário	---
	0	Corrida Normal	---
	1	Reinicia as integrais de 2 elétrons depois de salvas as integrais de 1 elétron e os orbitais moleculares	---
	2	Reinicia SCF depois de salvas as integrais de 1 e de 2 elétrons	---
	3	Reinicia o gradiente das integrais de 1 elétron	---
	4	Reinicia o gradiente das integrais de 2 elétrons	---

### 9.1.2. Grupo \$SYSTEM:

Grupo que controla as operações seguindo as informações e completando o grupo CONTRL.

Palavra-Chave: TIMLIM

→ Especifica o tempo máximo, em minutos, para a corrida.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
TIMLIM	500000	Tempo máximo para a corrida (Default)	---
	525600		---

Palavra-Chave: MWORDS

→ Especifica o tempo máximo para a corrida.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MWORDS	25000000	Memória solicitada para a corrida, limita os jobs (Default)	---
	1000000		---

### 9.1.3. Grupo \$DATA:

Grupo que descreve a molécula, com grupo de ponto, simetria, coordenadas nucleares, discrimina também o conjunto de bases utilizado.

Palavra-Chave: GROUP

→ Especifica o estado de simetria.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
GROUP	C2V	Grupo de ponto que deve ser considerado para a molécula durante o job	---

Palavra-Chave: GUESS

→ Especifica o tipo inicial dos orbitais.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
GUESS	MOREAD	Lê os orbitais a partir dos valores antes da corrida	\$VEC
	HUCKEL	Estende o cálculo de Huckel com as bases de Huzinaga	---

### 9.1.4. Grupo \$GUESS:

Grupo que controla a seleção inicial dos orbitais moleculares.

Palavra-Chave: GUESS

→ Especifica o tipo inicial dos orbitais.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
GUESS	MOREAD	Lê os orbitais a partir dos valores antes da corrida	\$VEC
	HUCKEL	Extende o cálculo de Huckel com as bases de Huzinaga	---
	HCORE	Diagonaliza o Hamiltoniano unieletrônico para obter os orbitais iniciais	---
	RDMINI	Lê os orbitais no \$VEC que já estejam convergidos	---
	MOSAVE	Os orbitais são lidos de corridas anteriores	---
	SKIP	Os orbitais são lidos do arquivo DICTNRY	---

Palavra-Chave: NORB

→ Especifica o número de orbitais a serem lidos dentro de \$VEC.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
	83	Lê os orbitais a partir dos valores antes da corrida	\$VEC

#### 9.1.5. Grupo \$VEC:

Grupo que consiste de vetores escritos por algum outro PUNCH anterior revela a descrição dos orbitais que participarão do cálculo, que serão também otimizados. Este grupo também depende da descrição do completo conjunto de bases, que é descrito no grupo \$DATA.

#### 9.1.6. Grupo \$DET:

Grupo que controla a seleção determinante a ser utilizado durante o MCSCF ou durante o CI.

Palavra-Chave: NCORE

→ Especifica o número de orbitais duplamente ocupados em todos os determinantes.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NCORE	6,10,11	Especifica o número de orbitais de caroço	---

Palavra-Chave: NACT

→ Especifica o número total de orbitais ativos.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NACT	14,15,16	Especifica o número de orbitais além do caroço	---

Palavra-Chave: NELS

→ Especifica o número de elétrons ativos.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NELS	22,14,12	Especifica o número de elétrons nos orbitais ativos	---

Palavra-Chave: SZ

→ Especifica o número quântico spin para cada um dos determinantes.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
SZ	0,0	Indica que todos os cálculos devem incluir os estados de igual spin $\alpha$ e $\beta$	---

Palavra-Chave: GROUP

→ Especifica o estado de simetria.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
GROUP	C2V	Indica que a molécula pertence ao grupo de ponto $C_{2V}$	---

Palavra-Chave: ISTSYM

→ Especifica o estado de simetria, dentro do grupo do mononitreto de cobalto que é o  $C_{2V}$ .

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ISTSYM	1	Representação $A_1$	---
	2	Representação $A_2$	---
	3	Representação $B_1$	---
	4	Representação $B_2$	---

Palavra-Chave: NSTATE

→ Especifica o número de CI's que devem ser calculados.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NSTATE	3	Indica que serão determinadas 3 raízes	---

Palavra-Chave: ITERMX

→ Especifica o número máximo de interações de Davidson por raiz.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ITERMX	200	Indica que serão aplicadas no máximo 200 interações de Davidson por raiz	---

Palavra-Chave: NSTGSS

→ Especifica o número de auto-vetores do chute inicial a serem incluídos no esquema das interações Davidson.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NSTGSS	5	Indica que o número inicial de auto-vetores é 5	---

Palavra-Chave: MXXPAN

→ Especifica o número máximo de vetores de base expandidos no subespaço iterativo antes que a expansão das bases seja truncada.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MXXPAN	16	Indica a expansão de 16 vetores de base antes do truncamento da base	---

Palavra-Chave: IRROT

→ Especifica o a raiz cuja densidade será salva no arquivo de saída.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
IRROT	1	Indica a raiz do estado fundamental	---

Palavra-Chave: PURES

→ Especifica a pureza do estado de spin, ou não, no cálculo da média das raízes de menor energia.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
PURES	.TRUE.	Indica a média entre estados de mesmo S e SZ	---
	.FALSE.	Indica a média entre estados de diferentes S e SZ	---

Palavra-Chave: WSTATE

→ Especifica o peso de cada raiz para o cálculo da média dos estados.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
WSTATE	1,1,0	Indica 50% de peso nas duas primeiras raízes encontradas e 0% para a terceira raiz encontrada.	---
	1,0,0	Indica 100% de peso a primeira raiz encontrada e 0% para a segunda e a terceira raízes encontradas.	---

#### 9.1.7. Grupo \$CIDET:

Grupo que controla a seleção determinante a ser utilizado durante o MCSCF ou durante o CI.

Palavra-Chave: NCORE

→ Especifica o número de orbitais duplamente ocupados em todos os determinantes.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NCORE	6,10,11	Especifica o número de orbitais de caroço	---

Palavra-Chave: NACT

→ Especifica o número total de orbitais ativos.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NACT	14,15,16	Especifica o número de orbitais além do caroço	---

Palavra-Chave: NELS

→ Especifica o número de elétrons ativos.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NELS	22,14,12	Especifica o número de elétrons nos orbitais ativos	---

Palavra-Chave: SZ

→ Especifica o número quântico spin para cada um dos determinantes.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
SZ	0,0	Indica que todos os cálculos devem incluir os estados de igual spin $\alpha$ e $\beta$	---

Palavra-Chave: GROUP

→ Especifica o estado de simetria.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
GROUP	C2V	Indica que a molécula pertence ao grupo de ponto $C_{2V}$	---

Palavra-Chave: ISTSYM

→ Especifica o estado de simetria, dentro do grupo do mononitreto de cobalto que é o  $C_{2V}$ .

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ISTSYM	1	Representação $A_1$	---
	2	Representação $A_2$	---
	3	Representação $B_1$	---
	4	Representação $B_2$	---

Palavra-Chave: NSTATE

→ Especifica o número de CI's que devem ser calculados.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NSTATE	3	Indica que serão determinadas 3 raízes	---

Palavra-Chave: ITERMX

→ Especifica o número máximo de interações de Davidson por raiz.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ITERMX	200	Indica que serão aplicadas no máximo 200 interações de Davidson por raiz	---

Palavra-Chave: NSTGSS

→ Especifica o número de auto-vetores do chute inicial a serem incluídos no esquema das interações Davidson.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NSTGSS	5	Indica que o número inicial de auto-vetores é 5	---

Palavra-Chave: MXXPAN

→ Especifica o número máximo de vetores de base expandidos no subespaço iterativo antes que a expansão das bases seja truncada.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MXXPAN	16	Indica a expansão de 16 vetores de base antes do truncamento da base	---

Palavra-Chave: IRROT

→ Especifica o a raiz cuja densidade será salva no arquivo de saída.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
IRROT	1	Indica a raiz do estado fundamental	---

Palavra-Chave: PURES

→ Especifica a pureza do estado de spin, ou não, no cálculo da média das raízes de menor energia.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
PURES	.TRUE.	Indica a média entre estados de mesmo S e SZ	---
	.FALSE.	Indica a média entre estados de diferentes S e SZ	---



### 9.1.8. Grupo \$MCQDPT:

Grupo descreve a Teoria da Perturbação Multiconfiguracional de estados Quase-degenerados de 2ª Ordem.

Palavra-Chave: NEL

→ Especifica o número total de elétrons, incluindo-se o caroço.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NEL	34	O número total de elétrons é 34	---

Palavra-Chave: NMOACT

→ Especifica o número total de orbitais do espaço ativo incluídos no FORS.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NMOACT		Indica o número de orbitais incluídos na correlação da Teoria da Perturbação	---

Palavra-Chave: MULT

→ Especifica a multiplicidade de spin.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
MULT	1	O estado é Singlete (Multiplicidade de Spin)	---
	2	O estado é Tripleto (Multiplicidade de Spin)	---
	3	O estado é Quinteto (Multiplicidade de Spin)	---

Palavra-Chave: NMOFZC

→ Especifica o número orbitais de caroço congelados, não incluídos na correlação de Perturbação.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NMOFZC		Indica o número de orbitais de caroço que devem ser congelados, não incluídos na correlação da Teoria da Perturbação	---

Palavra-Chave: NMODOC

→ Especifica o número de orbitais duplamente ocupados a cada MCSCF.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NMODOC		Indica que a cada MCSCF existem orbitais duplamente ocupados	---

Palavra-Chave: NMOFZV

→ Especifica o número de orbitais virtuais que não devem participar da correlação.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NMOFZV		Indica o número de orbitais virtuais, não incluídos na correlação da Teoria da Perturbação	---

Palavra-Chave: ISTSYM

→ Especifica a representação irreduzível a ser utilizada pela função de onda GUGA.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ISTSYM	1	Representação A <sub>1</sub>	---
	2	Representação A <sub>2</sub>	---
	3	Representação B <sub>1</sub>	---
	4	Representação B <sub>2</sub>	---

Palavra-Chave: KSTATE

→ Especifica o número de raízes que devem entrar no cálculo da Perturbação.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
KSTATE	1,1,0	Que as duas primeiras raízes entram no cálculo	---

Palavra-Chave: WSTATE

→ Especifica o peso de cada estado no cálculo CAS-CI.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
WSTATE	1,1,0	As duas primeiras raízes tem pesos de 50% e a terceira 0%	---

Palavra-Chave: INORB

→ Especifica os orbitais do arquivo de entrada e o método que entrarão no cálculo.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
INORB	0	Otimiza os orbitais da função MCSCF nesta corrida	---
	1	Faz o cálculo MCQDPT com os orbitais do \$VEC	

Palavra-Chave: IFORB

→ Especifica os orbitais canônicos de Fock.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
IFORB	0	Omite os orbitais canônicos de Fock	---
	1	Determina os orbitais canônicos de Fock	
	3	Determina os orbitais canônicos de Fock a partir da média dos estados de todos os \$MCQDx utilizados	

Palavra-Chave: ISELCT

→ Especifica as CSF's que devem entrar no cálculo CAS-CI.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
ISELCT	1	Inclui todas as CSF's importantes para o cálculo CAS-CI, exceto os que equivalem a raiz quadrada de THRWGT	---
	0	Inclui apenas as CSF's mais importantes para o cálculo CAS-CI	---

Palavra-Chave: THRWGT

→ Especifica o peso de cada CSF relacionado ao seu CI.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
THRWGT	1d-5	Indica o quadrado, máximo, de cada CI	---

Palavra-Chave: NSOLUT

→ Especifica o número de estados a serem calculados pelo método de Davidson.

Palavra-Chave	Opções	Significados	Exige o Grupo
NSOLUT	4	Número de raízes a serem determinadas pelo método de Davidson	---

A seguir é apresentado um arquivo de entrada, para o CASSCF (22,14), de cada estado:

Singlete - Sigma ( $^1\Sigma^+$ )

! Cobalnitride, singlet sigma + (ground?) state.  
 ! CASSCF calculation, Bauschlicher/Dunning basis.  
 !

\$CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY CITYP=FSOCI MULT=1  
 UNITS=BOHR INTTYP=HONDO NUMGRD=.F. IREST=0 SPHER=1 ICUT=11  
 ITOL=30 EXETYP=RUN NPRINT=9 MAXIT=80 \$END

\$SYSTEM TIMLIM=15000 MEMORY=250000000 KDIAG=3 \$END

\$MCSCF FORS=.T. NPUNCH=2 MAXIT=90 EKT=.F. JACOBI=.T.  
 ACURCY=1.0E-4 CANONC=.T. LINER=.F. CISTEP=ALDET FOCAS=.T.  
 NORB=83 MOFRZ=0 \$END

! Determinant description, required for SCFTYP=MCSCF if CISTEP=ALDET  
 \$DET ISTSYM=1 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=1  
 ITERMX=200 IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16 SZ=0.0 PURES=.T.  
 WSTATE(1)=1.0,0.00,0.00 \$END

! Determinant description, required if CITYP=ALDET  
 \$CIDET ISTSYM=1 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=1 ITERMX=200  
 IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16 SZ=0.0  
 PURES=.T. \$END

! Second-order CI, group required if CITYP=FSOCI  
 \$SODET NEXT=3 NSOST=1 ORBS=MOS \$END

\$MCQDPT THRCON=1.0D-5 NEL=34 MULT=1 NMOACT=14 NMODOC=6  
 NMOFZC=6 NMOFZV=40 ISTSYM=1 INORB=0 LPOUT=0 \$END

\$GUESS GUESS=MOREAD NORB=83 PRTMO=.FALSE. \$END

Tripleto - Pi ( $^3\Pi$ )

```

! Cobalnitride, triplet pi state.
! CASSCF calculation, Bauschlicher/Dunning basis.
!
$CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY CITYP=FSOCI MULT=3
UNITS=BOHR INTTYP=HONDO NUMGRD=.F. MOLPLT=.F. PLTORB=.F.
IREST=0 ISPHER=1 ICUT=11 ITOL=30 EXETYP=RUN NPRINT=9 MAXIT=80
$END

$SYSTEM TIMLIM=15000 MEMORY=250000000 KDIAG=3 $END

$MCSCF FORS=.T. NPUNCH=2 MAXIT=90 EKT=.F. JACOBI=.T.
ACURCY=1.0E-4 CANONC=.T. LINER=.F. CISTEP=ALDET FOCAS=.T.
NORB=83 MOFRZ=0 $END

! Determinant description, required for SCFTYP=MCSCF if CISTEP=ALDET
$DET ISTSYM=3 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=4
ITERMX=200 IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16 SZ=0.0 PURES=.T.
WSTATE(1)=1.0,0.0,0.00,0.00 $END

! Determinant description, required if CITYP=ALDET
$CIDET ISTSYM=3 NCORE=10 NACT=9 NELS=14 NSTATE=3 ITERMX=200
IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16 SZ=0.0 PURES=.T. $END

! Second-order CI, group required if CITYP=FSOCI
$SODET NEXT=50 NSOST=1 ORBS=MOS $END

$MCQDPT THRCON=1.0D-5 NEL=34 MULT=1 NMOACT=14 NMODOC=6
NMOFZC=6 NMOFZV=40 ISTSYM=1 INORB=0 LPOUT=0 $END

$GUESS GUESS=MOREAD NORB=83 PRTMO=.FALSE. $END

```

Quinteto - Delta ( $^5\Delta$ )

```

! Cobalnitride, quintet delta state.
! CASSCF calculation, Bauschlicher/Dunning basis.
!
$CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY CITYP=FSOCI MULT=5
UNITS=BOHR INTTYP=HONDO NUMGRD=.F. MOLPLT=.F. PLTORB=.F.
IREST=0 ISPHER=1 ICUT=11 ITOL=30 EXETYP=RUN NPRINT=9 MAXIT=80
$END

$SYSTEM TIMLIM=15000 MEMORY=250000000 KDIAG=3 $END

$MCSCF FORS=.T. NPUNCH=2 MAXIT=90 EKT=.F. JACOBI=.T.
CANONC=.T. LINER=.F. CISTEP=ALDET FOCAS=.T. NORB=83 MOFRZ=0
$END

! Determinant description, required for SCFTYP=MCSCF if CISTEP=ALDET
$DET ISTSYM=1 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=5
ITERMX=200 IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16
SZ=0.0 PURES=.T. WSTATE(1)=4.0,0.0,0.0,0.0,0.0 $END

! Determinant description, required if CITYP=ALDET
$CIDET ISTSYM=1 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=4 ITERMX=200
IROOT=1 SZ=0 NSTGSS=5 MXXPAN=16 CLOBBR=.T. PURES=.T. $END

! Second-order CI, group required if CITYP=FSOCI
$SODET NEXT=3 NSOST=1 ORBS=MOS $END

$MCQDPT THRCON=1.0D-5 NEL=34 MULT=1 NMOACT=14 NMODOC=6
NMOFZC=6 NMOFZV=40 ISTSYM=1 INORB=0 LPOUT=0 $END

$GUESS GUESS=MOREAD NORB=83 PRTMO=.FALSE. $END

```

Tripleto - Sigma ( $^3 \Sigma^-$ )

```

! Cobalnitride, triplet sigma - state.
! CASSCF calculation, Bauschlicher/Dunning basis.
!
$CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY CITYP=FSOCI MULT=3
UNITS=BOHR INTTYP=HONDO NUMGRD=.F. MOLPLT=.F. PLTORB=.F.
IREST=0 ISPHER=1 ICUT=11 ITOL=30 EXETYP=RUN NPRINT=9 MAXIT=80
$END

$SYSTEM TIMLIM=15000 MEMORY=250000000 KDIAG=3 $END

$MCSCF FORS=.T. NPUNCH=2 MAXIT=90 EKT=.F. JACOBI=.T.
ACURCY=1.0E-4 CANONC=.T. LINER=.F. CISTEP=ALDET FOCAS=.T.
NORB=83 MOFRZ=0 $END

! Determinant description, required for SCFTYP=MCSCF if CISTEP=ALDET
$DET ISTSYM=1 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=3
ITERMX=200 IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16 CLOBBR=.T.
PURES=.T. WSTATE(1)=1.0,0.00,0.00 $END

! Determinant description, required if CITYP=ALDET
$CIDET ISTSYM=1 NCORE=6 NACT=14 NELS=22 NSTATE=1
ITERMX=200 IROOT=1 NSTGSS=5 MXXPAN=16 PURES=.T. $END

! Second-order CI, group required if CITYP=FSOCI
$SODET NEXT=3 NSOST=1 ORBS=MOS $END

$GUESS GUESS=MOREAD NORB=83 PRTMO=.FALSE. $END

```

A seguir é apresentada a base utilizada para o cálculos:

\$DATA

Cobalnitride (singlet), MCSCF calculation, Bauschlicher/Dunning basis.

CNV 2

CO	27.0	.0000000000	.0000000000	.0000000000
S	6			
1	270991.0000000000	.00031000		
2	39734.8000000000	.00242000		
3	9057.4600000000	.01238000		
4	2598.2100000000	.04849000		
5	868.2000000000	.14672000		
6	323.4310000000	.32127000		
S	2			
1	130.8600000000	.40497000		
2	56.1219000000	.19961000		
S	1			
1	18.9219000000	1.00000000		
S	1			
1	7.9523800000	1.00000000		
S	1			
1	2.1975400000	1.00000000		
S	1			
1	.8467130000	1.00000000		
S	1			
1	.1222660000	1.00000000		
S	1			
1	.0441720000	1.00000000		
P	3			
1	1636.2100000000	.00296000		
2	390.9030000000	.02336000		
3	127.8840000000	.10343000		
P	3			
1	49.2413000000	.27954000		
2	20.7512000000	.43268000		
3	9.2036800000	.29861000		
P	1			
1	3.8177900000	1.00000000		
P	2			
1	1.5876200000	.55625000		
2	.6246600000	.24345000		
P	1			
1	.2119620000	1.00000000		
P	1			
1	.0651030000	1.00000000		
D	3			
1	44.9774000000	.02627000		
2	12.5690000000	.14182000		
3	4.2442200000	.35942000		



```

D      1
1      1.4433000000 1.000000000
D      1
1      .4499650000 1.000000000
D      1
1      .1219000000 1.000000000
F      3
1      5.5741231000 .17378570
2      1.9990089000 .59733810
3      .8559993000 .39293960

N      7.0 0.0000000000 0.0000000000 2.8000000000
S      8
1      11420.0000000000 0.00052300
2      1712.0000000000 0.00404500
3      389.3000000000 0.02077500
4      110.0000000000 0.08072700
5      35.5700000000 0.23307400
6      12.5400000000 0.43350100
7      4.6440000000 0.34747200
8      0.5118000000 -0.00850800
S      8
1      11420.0000000000 -0.00011500
2      1712.0000000000 -0.00089500
3      389.3000000000 -0.00462400
4      110.0000000000 -0.01852800
5      35.5700000000 -0.05733900
6      12.5400000000 -0.13207600
7      4.6440000000 -0.17251000
8      0.5118000000 0.59994400
S      1
1      1.2930000000 1.000000000
S      1
1      0.1787000000 1.000000000
P      3
1      26.6300000000 0.01467000
2      5.9480000000 0.09176400
3      1.7420000000 0.29868300
P      1
1      0.5550000000 1.000000000
P      1
1      0.1725000000 1.000000000
D      1
1      1.6540000000 1.000000000
D      1
1      0.4690000000 1.000000000
F      1
1      1.0930000000 1.000000000
$END

```

A seguir, no capítulo X é apresentada a bibliografia utilizada.

## Capítulo X

## 10. Referências Bibliográficas

- [1] Anthony J Merer, Spectroscopy of diatomic 3d Oxides, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 40, 407-438 (1998).
- [2] James F. Harrison, *Chemical Reviews* 100(2), 679-716 (2000).
- [3] Lester Andrews, A. Citra, G.V. Chertihin, W.D. Bare, Reactions of Laser Ablated Co and Ni Atoms With Nitrogen Atoms and Molecules. Infrared Spectra and DFT Calculations of Metal Nitride Molecular Species and Complexes. *J. Phys. Chem. A* 102(15), 2561-2571 (1998).
- [4] T. Yamaki, M. Sekiya, K. Tanaka, A Theoretical Study on Lower Electronic States of CoN. *Chem. Phys. Letters* 376, 487-492 (2003).
- [5] K. Aiuchi e K. Shibuia, comunicação particular citada em [4].
- [6] A. C. Borin, The  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$  Transition in NiC. *Chemical Physics* 274, 99-108 (2001).
- [7] J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*.
- [8] E. Schrödinger, Undulatory Theory of Mechanics of Atoms and Molecules. *Ann. Physik*, 79, 361 (1926).
- [9] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 3a. Edição, John Wiley & Sons, 1984
- [10] M. Born, R. Oppenheimer, Quantum Theory of Molecules, *Ann. Physik*, 84, 457-484 (1927).
- [11] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. I. Theory and Methods, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89-110 (1928).
- [12] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. II. Results and Discussion, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 111-132 (1928).
- [13] A.S. Szabo, *Quantum Chemistry*, Dover, 1996.
- [14] W. Pauli, The relation Between the Completion of the Electron Group of the Atom and the Complex Structure of the Spectra, *Zeit. Fur Physik*, 31, 765-783 (1928).
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 210 (1930).
- [16] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, New York: McGraw-Hill (1960).
- [17] J. C. Slater, Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.*, 34, 1293 (1929).
- [18] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2ª. edição, Academic Press (1989).
- [19] C.S. Johnson & L.G. Pedersen, *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics*, Dover, 1974.
- [20] C.C.J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).
- [21] G. G. Hall, The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. 8. A Method of Calculation of Ionization Potentials, *Proc. Roy. Soc. London Ser., A* 205, 541 (1951).
- [22] J.A. Pople e R.K. Nesbet, Self-consistent orbitals for radicals. *J. Chem. Phys.* 22, 571 (1954).
- [23] P.W. Atkins, *Físico-Química*, 6a. Edição, vol. II, LTC, 1997.
- [24] B.O. Roos, The multiconfigurational SCF method, em *Methods in Computational and Molecular Physics*, ed. G.H.F. Diercksen and S. Wilson, D. Reidel Pub., Dordrecht, 1983. Páginas 161-187.
- [25] B.O. Roos, The multiconfigurational SCF method, em *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, ed. B.O. Roos, *Lecture Notes in Chemistry*, vol. 58, Springer-Verlag, Berlin (1994). Pág 177-254.

- [26] M.W. Schmidt e M.S. Gordon, The Construction and Interpretation of MCSCF Wavefunctions, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 49, 233-266 (1998).
- [27] K. Ruedenberg, M.W. Schmidt, M.M. Gilbert, S.T. Elbert, Are Atoms Intrinsic to Molecular Electronic Wavefunctions?, *Chem. Phys.* 71, 41-49, 51-64, 65-78. (1982).
- [28] B.O. Roos, The CASSCF Method and Its Application in Electronic (???). *Advances in Chemical Physics* vol. 69, ed. K.P. Lawley, Wiley-Interscience, New York, 1987, pág. 339-445.
- [29] K. Fukui, The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, Nobel lecture, 1981.
- [30] E.R. Davidson e S.R. Langhoff, Configuration Interaction Calculations on the Nitrogen Molecule. *Int. J. Quantum Chem.* 8(1), 61-72 (1974).
- [31] A.J.H. Wachters, Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third Row Atoms. *J. Chem. Phys.* 52(3), 1033-1036 (1970).
- [32] A base de Wachters foi baixada diretamente do site do Ames Laboratory.
- [33] C. W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, H. Partridge e R.A. Barnes, *J. Chem. Phys.* 91, 2399 (1989).
- [34] A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson e T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* Volume 110, n. 16, páginas 7667-7676 (1999).
- [35] D.E. Woon, T.H. Dunning, Jr, *J. Chem. Phys.* 98, 1358 (1993).
- [36] M.W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. Jansen, M. Gordon, GAMESS 2003 code.
- [37] H.P. Martins Filho, programa analvibr, DQI-UFPR (2000).
- [38] G. Schaftenaar e J.H. Noordik, Molden: a Pre- and Post-Processing Program for molecular and electronic structures. *J. C*